N° d'ordre 279

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NGUYEN-HOANG-NGHI

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences Physiques

Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des fluorures intermédiaires d'uranium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Octobre 1961 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE — Président

Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
Cl. FREJACQUES — Examinateurs

N° d'ordre 270

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

NGUYEN-HOANG-NGHI

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences Physiques

Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des fluorures intermédiaires d'uranium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 Octobre 1961 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE — Président

Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
Cl. FREJACQUES — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DŒUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-Physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie Minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie Organique
	FLANDRIN	Géologie Appliquée
	JANIN	Physique expérimentale
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
	JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie Industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M. P. C.
	PACHECO	Chimie Biologique
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S. P. C. N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mlle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique générale

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A LA MEMOIRE DE MA MERE

A MON PERE

JE DEDIE CE TRAVAIL, GAGE DE TOUTE MA GRATITUDE

ET DE MA PROFONDE AFFECTION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0008

A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. PRETTRE

HOMMAGE DE PROFONDE GRATITUDE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. EYRAUD

TEMOIGNAGE DE TOUTE MA RECONNAISSANCE

A MONSIEUR PLURIEN P.

A MES FRERES ET SOEURS

A MES AMIS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans la Section d'Etudes des Barrières et de l'Hexafluorure d'uranium, du Service de Séparation des Isotopes d'uranium (Département de Physico-Chimie, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay).

Cette étude, se rapportant à l'action d'un gaz sur un solide, fait appel souvent aux mêmes connaissances de base et aux mêmes techniques expérimentales que celles utilisées dans l'étude des catalyseurs hétérogènes. Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur M. Prettre, Directeur honoraire de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ma thèse.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance et tous mes remerciements à Monsieur le Professeur Ch. Eyraud pour les conseils judicieux qu'il m'a prodigués et pour l'intérêt qu'il a accordé à mes recherches.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur Cl. Frejacques, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique, Chef du Département de Physico-Chimie du C.E.N. Saclay, de m'avoir accueilli dans son Département, et d'avoir bien voulu accepter de juger mon travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Messieurs les Professeurs S. Teichner et Ch. Eyraud d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Ce travail n'aurait pas vu le jour si je n'avais pas bénéficié de la confiance, des conseils, de Monsieur P. Plurien, Chef de la Section d'Etudes des Barrières et de l'Hexafluorure d'uranium, ainsi que des moyens matériels importants qu'il a bien voulu mettre à ma disposition. Je suis heureux de lui exprimer ici toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur J. Aubert de ses encouragements et de l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Madame P. Charpin et à Monsieur Drifford pour les nombreux diagrammes Debye-Scherrer effectués, à Monsieur J. Charpin pour les mesures de surface spécifique et de densité à l'Hélium, ainsi qu'à Mlle Th. Magdalena pour les examens au microscope électronique.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été faites en collaboration avec Mademoiselle Baggioni. Qu'elle veuille bien trouver ici mes sincères remerciements.

Enfin, je ne saurais oublier les différents ingénieurs et techniciens du Service E.S.U. qui m'ont apporté leur aide compétente. Je remercie tout particulièrement le personnel du laboratoire d'analyses, et en premier lieu, Monsieur H. Marquet-Ellis qui m'a apporté sa collaboration dans la réalisation des expériences.

INTRODUCTION

En 1861, Hermann a préparé le tétrafluorure d'uranium par action de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse sur l'oxyde U_3O_8 [1]. En 1900, Moissan a constaté que le fluor réagissait sur l'uranium pour donner un composé volatil, mais la quantité de produit obtenu était insuffisante pour une étude plus poussée. Neuf ans plus tard, Ruff et Heinzelmann ont réussi à obtenir ce même composé gazeux, qui n'était autre que l'hexafluorure d'uranium. Ils ont été les premiers à étudier ses propriétés physiques et chimiques [2]. En 1911, ces mêmes chercheurs ont découvert le pentafluorure d'uranium, en attaquant le pentachlorure par l'acide fluorhydrique anhydre. Pendant longtemps ce fut le seul produit connu dont la composition chimique était entre celles du tétrafluorure et de l'hexafluorure d'uranium.

Il a fallu attendre la découverte du phénomène de fission nucléaire en 1939 pour attirer de nouveau l'attention des chercheurs sur la chimie des fluorures de l'uranium. En effet, l'hexafluorure, seul composé gazeux stable connu de ce métal, est employé en quantité importante dans les différentes méthodes industrielles de séparation isotopique destinées à fournir l'uranium enrichi en isotope de masse 235.

Depuis, des progrès importants ont été accomplis, surtout dans les domaines suivants : recherches de nouvelles méthodes de préparation de l'hexafluorure à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle, développement des techniques de manutention de ce gaz particulièrement toxique et "corrosif". En même temps ses différentes propriétés physiques ont fait l'objet d'études poussées. Par contre, ses propriétés chimiques sont moins connues et comportent encore d'intéressants points à éclaircir.

C'est au cours de ces différentes études qu'on a découvert d'autres fluorures d'uranium solides :

C.A. Kraus [3] a mis en évidence l'existence de deux variétés allotropiques du pentafluorure d'uranium ; celui préparé selon la méthode de Ruff et Heinzelmann était de la forme dite "β", tandis que celui obtenu par action du fluor gazeux à 150°C, sur le tétrafluorure d'uranium fin (6 à 7 m^2/g de surface spécifique) était de la forme dite "α".

A. V. Grosse [4], a obtenu pour la première fois le β-pentafluorure par chauffage, à 95°C, du tétrafluorure en poudre dans un excès d'hexafluorure liquide.

En essayant de reproduire l'expérience de A.V. Grosse, au "Metallurgical laboratory" de l'Université de Chicago, Livingston, Burton et Zachariasen ont obtenu une substance noire, de structure cubique qu'ils appelaient "tétrafluorure noir". Ce produit a pu être préparé dans d'autres conditions: corrosion d'échantillons d'acier doux par l'hexafluorure d'uranium gazeux [5], réduction de ce dernier par l'hydrogène à 400°C-600°C [6].

La découverte de ce "tétrafluorure noir" suggéra à P. Agron [3] d'entreprendre une étude précise de l'action de l'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure d'uranium solide, conduisant aux fluorures intermédiaires. Cette étude lui a permis d'attribuer le symbole U_2F_9 à ce composé noir, qui reçut ainsi le nom d'"ennéafluorure d'uranium". En outre, elle le conduisît à la découverte d'un nouveau fluorure auquel il donna le symbole U_4F_{17}. Ces produits intermédiaires étant identifiés, P. Agron étudia la dissociation d'un fluorure solide en hexafluorure gazeux et en un autre composé solide, selon les équations chimiques :

$$3\,\alpha\ UF_5\ (\text{solide}) \rightleftharpoons U_2F_9\ (\text{solide}) + UF_6\ (\text{gaz}) \qquad \text{[réaction (1)]}$$

$$3\,\beta\ UF_5\ (\text{solide}) \rightleftharpoons U_2F_9\ (\text{solide}) + UF_6\ (\text{gaz}) \qquad \text{[réaction (2)]}$$

$$7/2\ U_2F_9\ (\text{solide}) \rightleftharpoons 3/2\ U_4F_{17}\ (\text{solide}) + UF_6\ (\text{gaz}) \qquad \text{[réaction (3)]}$$

$$2\ U_4F_{17}\ (\text{solide}) \rightleftharpoons 7\ UF_4\ (\text{solide}) + UF_6\ (\text{gaz}) \qquad \text{[réaction (4)]}$$

Dans chacune d'elles, la constante d'équilibre K_p est égale à la pression du gaz, et vérifie la relation :

$$\frac{\partial \text{Log } p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (5)$$

En admettant que la chaleur de réaction (ΔH) est constante dans le domaine de température considéré (de 100° à 350°C), le logarithme de la pression de l'hexafluorure en équilibre avec les deux phases solides est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue, selon :

$$\log_{10} p_{mm}\ \text{de Hg} = -\frac{A}{T} + B \qquad (6)$$

L'ensemble des quatre droites ainsi définies constitue un diagramme d'équilibre, avec une zone de stabilité pour chaque fluorure intermédiaire. Les équations (6) obtenues permettent de calculer les variations d'enthalpie ΔH, d'entropie ΔS_{298} et d'énergie libre ΔF_{298} pour chacune des réactions (1), (2), (3), (4), (cf. chap. IV).

Les conditions de préparation de chaque fluorure sont aussi déterminées. En effet, pour obtenir chacun d'eux, il suffit de mettre le tétrafluorure au contact d'un excès d'hexafluorure d'uranium, à une température et sous une pression gazeuse telles que le point figuratif soit situé dans la zone de stabilité du produit désiré.

Aux températures inférieures à 125°C, le diagramme précédent montre que le β-pentafluorure serait le seul composé thermodynamiquement stable. Cependant J.S. Broadley et P.B. Longton [7] signalent que l'hexafluorure se fixe sur le tétrafluorure solide pour donner les produits U_4F_{17} et U_2F_9 selon qu'on est dans la zone de 20°C à 47°C, ou de 47°C à 84°C, la pression gazeuse variant de 10 à 65 millimètres de mercure.

Remarquons que, dans ces expériences, la fixation de l'hexafluorure gazeux est irréversible, et nous n'avons plus affaire à des états d'équilibre de systèmes univariants à 3 phases représentés par les réactions (1), (2), (3), (4), précédentes. Ainsi, dans ce domaine de température inférieure à 84°C, que nous pouvons désigner comme "zone hors d'équilibre", la fixation de l'hexafluorure se fait par étapes, sans que les produits finaux puissent atteindre la composition du β-pentafluorure d'uranium.

°

° °

Les structures cristallines des fluorures intermédiaires sont déterminées au moyen de leur diagramme de diffraction X. Selon Zachariasen [8], on ne peut pas attribuer des formules telles que UF_4, UF_5 ou UF_6, $3UF_4$ à l'ennéafluorure, car dans ce produit les ions uranium sont structuralement équivalents : ils sont en résonance entre les valences + 4 et + 5, ce qui pourrait expliquer la couleur noire du composé considéré. Il serait intéressant d'essayer de vérifier ces conclusions par d'autres méthodes d'investigation, notamment par l'étude des susceptibilités magnétiques des différents fluorures d'uranium.

°

° °

Enfin, à notre connaissance, peu de travaux ont été faits sur la cinétique de fixation de l'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide, selon :

$$UF_{6\,gaz} + \frac{6-x}{x-4}\,UF_{4\,solide} \longrightarrow \frac{2}{x-4}\,UF_{x\,solide} \qquad \text{[réaction (7)]} \quad (4 < x < 6)$$

P. Agron (loc. cit.) signale qu'elle est probablement déterminée par la vitesse de la diffusion des réactifs ioniques dans le solide nouvellement formé. Plus récemment, V.Y. Labaton [9] constate qu'elle est, dans la plupart des cas, rendue complexe par la formation par étapes des produits finaux. La réaction n'appartient pas au type d'interface, et n'a pas d'ordre simple par rapport au tétrafluorure d'uranium solide de départ.

°

° °

On voit qu'il reste de nombreux points importants à éclaircir. Notre étude a pour but de préparer tous les fluorures intermédiaires d'uranium connus, à partir de l'action d'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide. Nous nous proposons aussi d'étudier quelques unes de leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que leur cinétique de formation.

Nous nous efforçons de retrouver à l'aide des techniques expérimentales différentes, certains résultats qui sont différents de ceux déjà publiés. Cela nous a permis de déterminer les causes probables de désaccord dont la plus importante serait à notre avis, la cinétique lente de la réaction de fixation de l'hexafluorure sur le tétrafluorure, surtout aux faibles températures.

Notre travail est divisé en deux parties :

La première partie est consacrée à la préparation des fluorures intermédiaires et à l'étude de certaines de leurs propriétés physiques et chimiques.

Pour faciliter la présentation des résultats, et bien marquer la différence qui existe entre les réactions de dissociations réversibles (1), (2), (3), (4), dans les travaux d'Agron et les réactions d'addition irréversibles (7) dans les travaux de J.S. Broadley et P.B. Longton, nous exposons, dans deux chapitres distincts, la formation des fluorures intermédiaires aux températures supérieures à 90°C (zone de dissociation réversible), et celle aux températures inférieures (zone de fixation irréversible). Ainsi cette première partie se divise en quatre chapitres :

CHAPITRE I - Méthodes analytiques utilisées. Produits de départ. Appareillage pour la préparation des différents fluorures.

CHAPITRE II - Formation des fluorures intermédiaires d'uranium aux températures supérieures à 90°C.

CHAPITRE III - Formation des fluorures intermédiaires d'uranium aux températures inférieures à 90°C.

CHAPITRE IV - Quelques propriétés physico-chimiques des fluorures intermédiaires d'uranium. Nous examinons en particulier leur dissociation thermique, leur hydrolyse et leur susceptibilité magnétique.

La seconde partie est consacrée à l'étude cinétique de la réaction de l'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide. Elle est divisée en deux chapitres.

CHAPITRE V - Généralités sur les réactions du type : $S_{1\,solide} + G_{gaz} \longrightarrow S_{2\,solide}$.

CHAPITRE VI - Résultats expérimentaux obtenus.

Nous préciserons en annexes quelques études complémentaires :

APPENDICE I - Etude des gains de poids observés en balances de Mac Bain exposées à l'hexafluorure d'uranium.

APPENDICE II - Teneur en eau du tétrafluorure d'uranium de départ.

APPENDICE III - Etude de l'action du fluor gazeux sur le tétrafluorure d'uranium solide.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES FLUORURES INTERMÉDIAIRES D'URANIUM

CHAPITRE I

TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISÉES - PRODUITS DE DÉPART - APPAREILLAGE POUR LA PRÉPARATION DES FLUORURES INTERMÉDIAIRES D'URANIUM

I-1 - TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES

Pour identifier les différents produits rencontrés au cours de l'étude, nous avons recours à l'analyse chimique et à l'analyse par diffraction des rayons X (diagramme Debye Scherrer).

I-1.1 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X DE POUDRE.

Ces diagrammes, effectués au laboratoire de Cristallographie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, sont réalisés selon la technique Debye-Scherrer, car les échantillons obtenus se présentent sous forme polycristalline. L'appareillage Philips utilisé comporte une chambre de 114 mm de diamètre. L'anticathode est en cuivre (la raie K_α a une longueur d'onde de 1,54 Å). Les échantillons sont mis dans des capillaires de Lindemann. Le remplissage se fait sous azote sec, dans une boîte à gants pour éviter l'hydrolyse accidentelle des fluorures intermédiaires hygroscopiques.

De temps en temps, nous utilisons aussi les capillaires en quartz qui permettent un dégazage préalable plus poussé, mais qui d'une part donnent lieu à la présence d'anneaux parasites dans un domaine d'angle particulièrement intéressant, et d'autre part, nécessitent des poses longues (de l'ordre de 5 à 6 heures) conduisant à des clichés à fond continu important (l'uranium est fluorescent sous le rayonnement du cuivre).

I-1.2 - ANALYSE CHIMIQUE.

Nous avons à doser dans nos échantillons l'uranium tétravalent, l'uranium total, le fluor, l'uranium hexavalent et l'oxyde UO_2 dans le tétrafluorure. Pour chaque dosage, de nombreuses méthodes ont déjà été proposées par différents auteurs. Le résumé de la plupart de ces méthodes se trouve dans le livre bibliographique "Analytical Chemistry of the Manhattan Project" de C.J. Rodden [10]. A l'époque où ces recherches étaient entreprises, toutes ces techniques analytiques n'ont pas encore été mises au point dans notre laboratoire. Notre travail personnel consiste donc dans ce domaine à essayer quelques méthodes proposées, à déterminer les meilleures conditions opératoires, et à choisir enfin celles qui s'adaptent le mieux à l'étude des fluorures d'uranium.

I-1.2.1 - Dosage d'uranium tétravalent.

Le tétrafluorure d'uranium ne se dissout que très lentement dans une solution de bichromate de potassium. On oxyde donc l'uranium tétravalent en ion d'uranyle avant dosage, au moyen d'un sel ferrique (Cl_3Fe 0,1 N). Les ions ferreux libérés sont titrés par une solution de bichromate de potassium décinormale. Avec le Diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur, le virage n'est pas toujours net. En outre, nous avons constaté que l'indicateur consomme une partie de réactifs. Pour ces raisons, nous préférons un titrage potentiométrique [11].

I-1.2.2 - Dosage d'uranium total.

2.a) Par pesée.

Les fluorures d'uranium étant facilement hydrolysables, nous avons utilisés la pyrohydrolyse qui permet le dosage du fluor et de l'uranium sur un même échantillon.

Après pyrohydrolyse, l'échantillon est porté à 800°C - 850°C pendant environ une demi-heure dans l'air. On le pèse ensuite sous forme d'oxyde U_3O_8. Comme ce dernier n'est stable qu'entre 800° et 946°C [12], il convient de réaliser le chauffage dans cet intervalle de température.

2.b) Par volumétrie.

La méthode volumétrique choisie consiste à mettre en solution les sels solides, à réduire tous les ions Uranium à la valence + 4, et à les titrer ensuite suivant la technique précédemment indiquée (cf. I-1.2.1).

Pour la mise en solution, nous avons recours à une attaque oxydante d'un mélange de soude, d'eau oxygénée et de carbonate de sodium, à chaud [13]. Quand le produit est dissous totalement, nous ajoutons de l'acide sulfurique concentré, puis nous évaporons la solution presque à sec, jusqu'à apparition abondante de fumées blanches. Cette méthode originale de solubilisation des fluorures solides est particulièrement simple et rapide. En outre elle n'introduit ni des anions tels que phosphates qui précipitent l'uranium tétravalent (lorsque les ions phosphates sont en excès), ni des cations susceptibles d'être réduits en même temps que l'uranium.

Pour la réduction de l'uranium de la valence + 6 à la valence + 4, nous avons essayé deux procédés différents : l'un utilise l'amalgame de zinc solide (méthode de la colonne de Jones) [14]. l'autre le chlorure stanneux [15]. En suivant intégralement cette dernière méthode, nous n'arrivons pas à obtenir la reproductibilité des essais témoins. Quand nous supprimons la solution de fer catalyseur (qui est du sel de Mohr oxydé en sulfate ferrique par de l'eau oxygénée) préconisée dans la technique opératoire, les résultats deviennent plus satisfaisants.

Les analyses effectuées sur l'acétate et le nitrate d'uranyle nous montrent que les deux méthodes sont précises à moins de 0,2 %, pour des quantités d'uranium faibles, de l'ordre de 20 à 100 milligrammes. Par contre, pour le tétrafluorure d'uranium, l'erreur commise avec la méthode de réduction à la colonne de Jones peut atteindre 1 % ou plus, tandis qu'elle reste toujours inférieure à 0,2 % avec la méthode de réduction au chlorure stanneux. Nous avons donc choisi cette dernière, pour effectuer tout dosage volumétrique de l'uranium.

2.c) Par colorimétrie.

La méthode à l'eau oxygénée en milieu basique [10] est valable pour des concentrations allant de 1 à 25 milligrammes d'uranium pour 100 millilitres de solution. Nous opérons à la longueur d'onde moyenne de 400 mμ, à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM. Comme pour toute colorimétrie, avec ce type d'appareillage, il ne faut pas s'attendre à une précision meilleure que 2 %.

I-1.2.3 - Dosage du fluor.

Le fluorure d'uranium placé dans une barquette est introduit dans un tube à réaction chauffé par paliers, jusqu'à 600°C environ, en présence d'un courant de vapeur d'eau. On a la réaction de formation de l'acide fluorhydrique :

$$UF_{2y} + {}_yH_2O \longrightarrow UO_y + 2yHF\nearrow \qquad \text{[réaction (8)]}$$

Les gaz sortant du four sont condensés par un réfrigérant et titrés avec de la soude 0,1 N, en présence de phénol phtaléine. On arrête le courant de vapeur d'eau et le chauffage quelques minutes après que l'acidité du distillat ait disparu. J.C. Warf [10] préconise un tube de réaction en platine. Nous avons constaté qu'on peut obtenir des résultats satisfaisants avec un dispositif en nickel seulement. Par contre l'hydrolyse accidentelle des fluorures qui se produit, soit au cours du transvasement du produit de l'ampoule dans la barquette de l'appareil, soit avant cette opération dans l'ampoule elle-même, risque de fausser les résultats d'analyses de façon appréciable.

I-1.2.4 - Dosage du bioxyde UO_2 dans le tétrafluorure d'uranium.

Le tétrafluorure est dissous dans une solution aqueuse bouillante d'oxalate d'ammonium à 50 grammes par litre. L'oxyde insoluble est recueilli sur filtre, et sa teneur est déterminée par pesée, après séchage à l'étuve.

Les teneurs en uranium total et en fluor varient peu quand on passe du tétrafluorure à l'hexafluorure. Par contre, celle en uranium tétravalent est particulièrement intéressante à connaître. Elle varie beaucoup selon la formule chimique de chacun des fluorures intermédiaires considérés, et constitue le critère le plus sensible pour les identifier chimiquement :

Tableau I

Composition chimique des différents fluorures d'uranium

Symbole du fluorure	% U total	% U^{IV}	% F	$100 \frac{U^{IV}}{U \text{ total}}$	Rapport $\frac{F}{U}$
UF_4	75,8	75,8	24,2	100	4,00
U_4F_{17}	74,7	65,4	25,3	87,5	4,25
U_2F_9	73,6	55,2	26,4	75,0	4,50
UF_5	71,5	35,8	28,5	50,0	5,00
UF_6	67,7	0,0	32,3	0,0	6,00

La teneur en uranium tétravalent n'est déterminée de façon précise au moyen d'une solution de bichromate de potassium que si son titre est bien connu. Par contre quand on effectue le dosage volumétrique de l'uranium total et de l'uranium tétravalent avec une même solution de bichromate, le rapport $100 \frac{U^{IV}}{U \text{ total}}$ est indépendant du titre de cette dernière. Le tableau I montre que ce rapport varie beaucoup selon la formule du fluorure.

I-2 - PRODUITS DE DEPART

I-2.1 - L'HEXAFLUORURE D'URANIUM.

L'impureté la plus importante dans l'hexafluorure d'uranium purifié par distillations est l'acide fluorhydrique. Cependant, sa teneur est faible : le rapport $\frac{\text{moles HF}}{\text{moles } UF_6}$ atteint seulement la valeur de 3 à 4.10^{-4} (déterminée par l'absorption dans l'infra-rouge, à l'aide de l'appareil TURCK, à la longueur d'onde de 2,475 μ).

I-2.2 - LE TETRAFLUORURE D'URANIUM.

Nous partons du tétrafluorure d'uranium industriel préparé à l'usine du BOUCHET du Commissariat à l'Energie Atomique par action de l'acide fluorhydrique gazeux sur l'oxyde UO_2.

Les analyses chimiques (tableau II) montrent que le produit contient de faibles quantités d'impuretés qui sont probablement du bioxyde d'uranium et du fluorure d'uranyle.

Tableau II

Analyse du tétrafluorure d'uranium du BOUCHET

Teneur en poids	Valeur trouvée	Moyenne
en U^{IV}	71,06 % 71,32 71,82	71,4 ± 0,4
en U total	76,1 (1) 75,8	75,9 ± 0,2
en Fluor	22,34 21,91	22,1 ± 0,2

---

(1) par pesée après pyrohydrolyse.

A l'aide de ces résultats, nous pouvons calculer la composition du tétrafluorure industriel (tableau III).

Tableau III

Composition du tétrafluorure d'uranium industriel du Bouchet calculée à partir des résultats d'analyses chimiques

Teneur en poids	Valeur
de UF_4	(88,2 ± 1,6) %
de UO_2F_2	(5,8 ± 0,8)
de UO_2	(5,0 ± 1,0)

Tel qu'il est, ce produit n'est pas utilisable pour notre étude. Nous sommes ainsi amenés à mettre au point une méthode de purification susceptible de nous fournir un tétrafluorure pratiquement exempt de bioxyde et de fluorure d'uranyle :

Méthode de purification.

Chauffé dans l'eau régale, le bioxyde d'uranium se transforme en chlorure d'uranyle soluble dans l'eau et dans le méthanol comme le fluorure d'uranyle. Le tétrafluorure industriel, une fois bien broyé, est donc traité dans l'eau régale jusqu'à ce que les grains noirs d'oxyde disparaissent, ce qui demande de une à quelques heures. Ensuite nous décantons, et nous lavons le produit plusieurs fois à l'eau froide, puis à l'alcool méthylique bouillant pour enlever tout le résidu de fluorure et de chlorure d'uranyle. Enfin nous séchons à l'étuve à 100°C. L'échantillon recueilli est désigné sous le nom de "tétrafluorure d'uranium purifié". Les analyses chimiques de ce produit, indiquées dans le tableau IV, permettent de déterminer par calcul, les compositions pondérales des différents constituants (cf. tableau V).

Tableau IV

Résultats d'analyses du tétrafluorure d'uranium purifié

Teneur en poids	Valeurs trouvées	Moyenne
en uranium tétravalent	75,6 75,6 75,6 75,7	75,6 ± 0,1
en uranium total	76,0(1) 75,8	75,8 ± 0,2
	75,8(2) 75,8 75,9 75,8 75,9	
en fluor	23,8 24,0	23,9 ± 0,1

---

(1) par pesée après pyrohydrolyse.

(2) par volumétrie.

Tableau V

Composition du tétrafluorure, calculée à partir des analyses chimiques

Teneur en poids	Valeur calculée
en UF_4	(98,5 ± 0,8) %
en UO_2F_2	(0,3 ± 0,4) %
en UO_2	(1,1 ± 0,6) %

Remarquons que la teneur en bioxyde UO_2 déterminée par calculs à partir des résultats d'analyses chimiques est peu précise. La détermination directe (cf. I-1.2.4) donne une valeur de (0,05 ± 0,05) % en poids, donc négligeable.

La teneur en eau du tétrafluorure d'uranium purifié est de l'ordre de (0,24 ± 0,01) % en poids (cf. Appendice II).

La surface spécifique déterminée par l'adsorption d'azote (méthode B.E.T.) est de 2 m^2 au gramme.

Sa densité mesurée à l'hélium est de 7,0 ± 0,1.

Le cliché de la figure 1 représente une coupe au microtome du tétrafluorure enrobé dans du méthylmétacrylate et photographiée au microscope électronique. On remarque à côté d'agglomérats, une plage de grains assez homogènes, dont la dimension moyenne est d'environ 2.10^{-5} cm. Or, en supposant les particules identiques et sphériques, leur rayon r peut être calculé à partir de la surface spécifique S_o et de la densité d par la relation suivante :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 d = \frac{4\pi r^2}{S_o} \qquad (9)$$

d'où :

$$r = \frac{3}{dS_o} \qquad (10)$$

soit, pour le tétrafluorure d'uranium purifié :

$$r = \frac{3}{7 \times 2 \times 10^{-4}} = 2,2 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad \text{ou} \quad 0,22\,\mu.$$

Nous avons utilisé un même stock de ce produit pour tous nos essais.

I-3 - APPAREILLAGE UTILISE POUR LA PREPARATION DES FLUORURES INTERMEDIAIRES D'URANIUM

Le cliché de la figure 2 représente l'appareillage utilisé.

Comme l'hexafluorure d'uranium est un gaz très toxique, très "corrosif" et instantanément décomposable par la vapeur d'eau, on doit le manipuler dans une enceinte étanche, exempte d'humidité. Pour éviter l'emploi des graisses, facilement attaquées par le réactif gazeux, nous utilisons un appareil entièrement métallique, rendu très maniable à l'aide de vannes et de raccords. Les vannes, mises au point dans le Service d'Etudes de Séparation des Isotopes d'Uranium du Commissariat à l'Energie Atomique, sont soit en acier inoxydable, soit en monel ou nickel, avec des joints en polytétrafluoroéthylène. Les manomètres différentiels, spécialement conçus dans ce même Service pour la mesure des pressions de l'hexafluorure d'uranium, fonctionnent dans les zones de pression de 0 à 10 et de 0 à 100 millimètres de mercure, avec respectivement une précision de 0,1 et de 1 millimètre.

Quand nous voulons préparer les composés intermédiaires d'uranium aux températures supérieures à 90°C, nous chauffons le récipient contenant le tétrafluorure (disposé dans un creuset de

Figure 1. UF_4 de départ

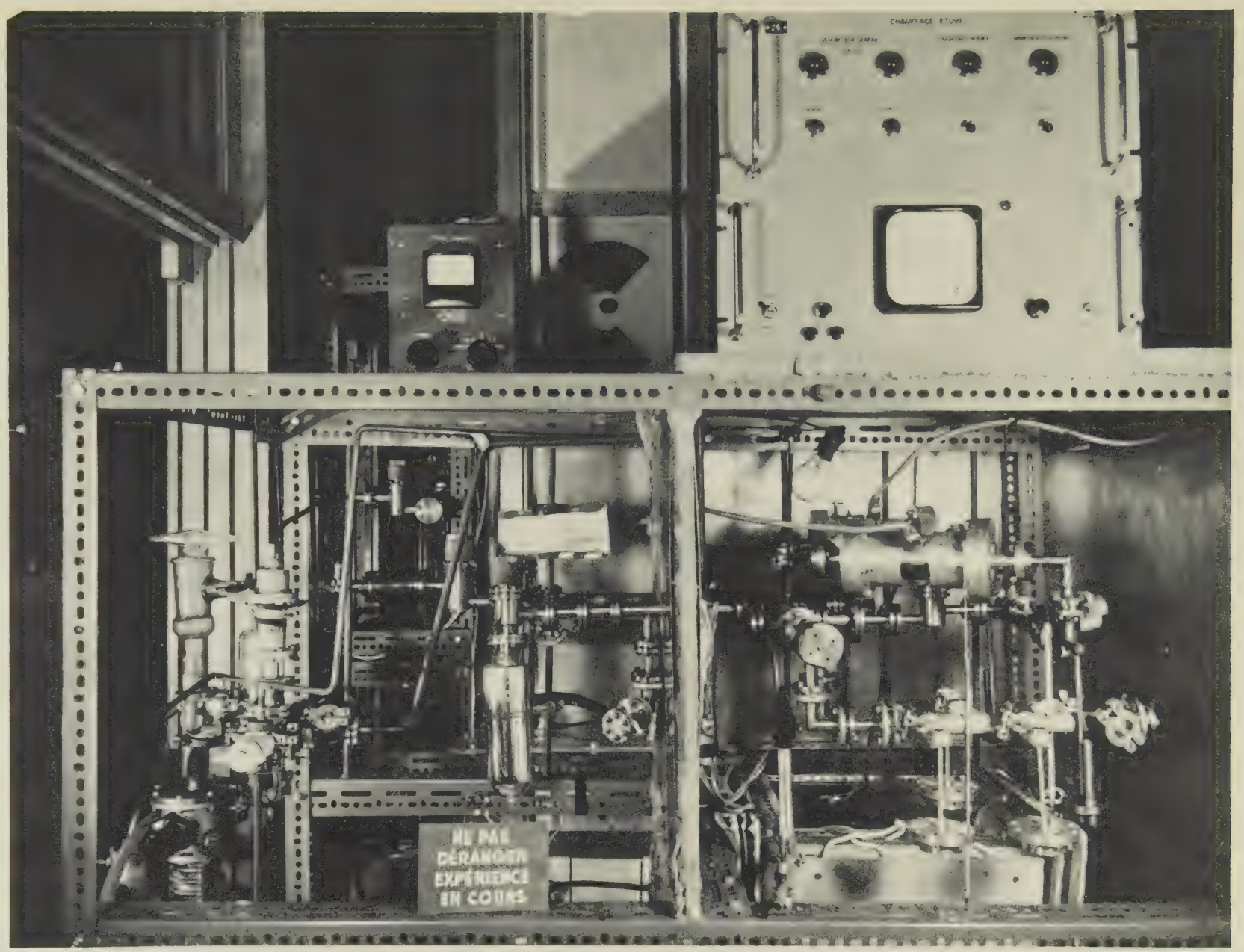


Figure 2 - Appareil de préparation des fluorures intermédiaires d'Uranium.

platine, et préalablement déshydraté), sous une pression convenable d'hexafluorure, au moyen d'un four électrique. Pour des températures allant de 20° à 90°C, nous utilisons soit un thermostat, soit une étuve bien calorifugée, qui, tous deux, sont réglés à moins d'un degré près.

A la fin de chaque préparation, nous condensons l'hexafluorure dans son réservoir, puis nous soumettons le produit obtenu à un pompage sous vide. Les dernières traces de réactif gazeux sont alors arrêtées dans le piège à azote liquide, qui précède le groupe de pompe à palette et de pompe à diffusion d'huile utilisé.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES FLUORURES INTERMÉDIAIRES D'URANIUM AUX TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 90° C

II-1 - RESULTATS ANTERIEURS

Les deux variétés allotropiques du pentafluorure d'uranium ont été préparées depuis fort longtemps, par réaction du fluor gazeux à 150°C, sur le tétrafluorure fin (6 à 7 m^2/g) d'une part, et de celle de l'acide fluorhydrique anhydre sur le pentachlorure d'uranium d'autre part. Les travaux de A.V. Grosse [4] ont le mérite de mettre en évidence pour la première fois, une fixation possible de l'hexafluorure d'uranium liquide par le tétrafluorure solide, conduisant au β-pentafluorure. L'auteur considère d'ailleurs le produit comme un complexe (UF_4 , UF_6), car par chauffage, et en particulier sous pression réduite, ce dernier se dissocie en ses constituants de départ. Par pesées, l'auteur constate que 1,06 molécule-gramme de l'hexafluorure se fixe sur une molécule-gramme de tétrafluorure, et en déduit que l'excès (0,06 molécule-gramme) serait dû à un pompage ultérieur insuffisant, ou à une plus forte adsorption des dernières quantités de gaz sur la surface de la poudre, ou à ces deux causes simultanément.

En essayant de reproduire l'expérience de A.V. Grosse, Livingston, Burton et Zachariasen ont obtenu une substance noire, de structure cubique, répondant à la formule $UF_{4 \pm 0,3}$ qu'ils désignaient par "tétrafluorure noir". P. Agron [3], se basant surtout sur la teneur du produit en uranium tétravalent et sur le rapport uranium tétravalent/uranium total, lui attribua la formule chimique U_2F_9. Il a découvert ensuite un autre fluorure intermédiaire, de symbole U_4F_{17} , et résultant de la réaction de l'hexafluorure gazeux (sous une pression de 17,7 mm de mercure) sur le tétrafluorure solide à 300°C.

Enfin, il a remarqué que tous ces composés intermédiaires se dissocient en hexafluorure suivant les réactions (1), (2), (3), (4), (cf. Introduction). Le diagramme obtenu (figure 3) a permis d'une part, le calcul des données thermodynamiques de ces réactions d'équilibre (cf. chapitre IV) et d'autre part, la détermination des zones de stabilité des fluorures intermédiaires.

II-2 - RESULTATS DE NOS RECHERCHES PERSONNELLES

Selon Katz et Rabinowitch [16], l'existence du fluorure U_4F_{17} comme composé pur n'est pas entièrement établie quoiqu'il y ait peu de raison de la mettre en doute. En outre, à notre connaissance, dans tous les travaux antérieurs, aucune analyse chimique des deux variétés allotropiques du pentafluorure d'uranium, élaborées par réaction d'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide, n'a été réalisée. Pour confirmer l'existence des composés intermédiaires, et pour étudier quelques unes de leurs propriétés physiques et chimiques, nous avons entrepris leur préparation par réaction de l'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide, selon les conditions définies dans le diagramme d'équilibre d'Agron.

II-2.1 - α-PENTAFLUORURE D'URANIUM.

Le produit obtenu par réaction de l'hexafluorure gazeux (sous une pression de 60 mm de mercure) sur le tétrafluorure à environ 190°C pendant 79 heures, se présente sous forme d'un agglomérat gris foncé. La couleur est homogène jusqu'au sein de la masse. Après broyage, la poudre est soumise à l'examen aux rayons X.

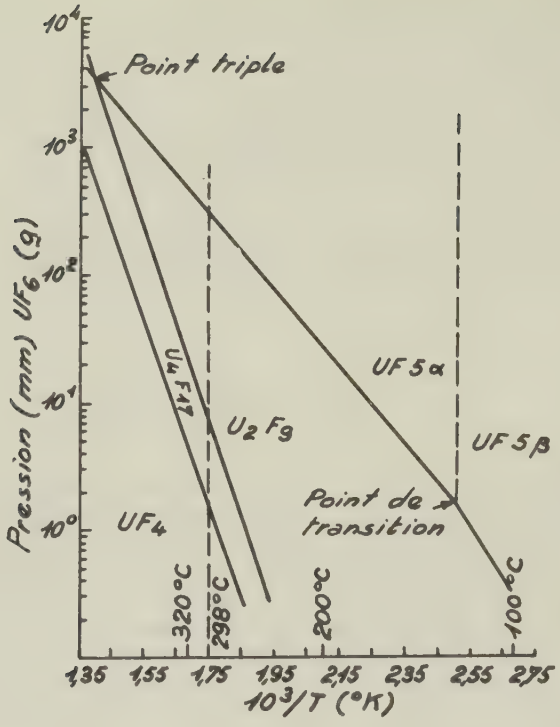


Figure 3 - Diagramme d'équilibre d'Agron.

La boîte à gants utilisée au cours de ces premiers travaux n'étant pas entièrement étanche, dès la mise du produit en atmosphère d'azote pour effectuer le remplissage des capillaires, nous constatons un dégagement intense de fumée blanche et un verdissement de la couche superficielle de la poudre. La quantité de produit obtenu est trop faible pour l'analyse chimique.

Les premiers échantillons, correspondant au début du prélèvement sous azote, sont analysés par diagramme Debye-Scherrer comme étant des mélanges de pentafluorure-α et d'ennéafluorure d'uranium. Nous décelons aussi la présence d'un troisième produit (en faible quantité), mais les quelques raies peu intenses ne permettent pas l'identification : on peut les attribuer à celles du diagramme d'un tétrafluorure d'uranium plus ou moins hydraté, ou plus probablement d'un complexe, de formule inconnue UO_2F_2, xHF, yH_2O. Une autre prise d'essai, prélevée après un séjour d'une demi-heure sous azote, ne contient plus que très peu de pentafluorure-α. Par contre elle est composée en majeure partie d'ennéafluorure et du troisième constituant précédemment cité dont les raies paraissent plus nombreuses et plus marquées. Enfin, dans un échantillon provenant de cette même préparation, et analysé par diffraction X après plusieurs mois, nous ne retrouvons plus le pentafluorure-α, mais uniquement l'ennéafluorure. Ces résultats d'analyse peuvent s'expliquer de deux manières :

1/ non homogénéité du produit formé. Ce dernier est constitué d'un mélange de deux ou plusieurs produits distincts. Suivant les échantillonnages, nous avons pris des proportions variables de ces derniers;

2/ hydrolyse du pentafluorure en ennéafluorure et en complexes UO_2F_2, xHF, yH_2O[17]. Cette hydrolyse, à notre connaissance, n'a jamais été signalée.

II-2.2 - β-PENTAFLUORURE D'URANIUM.

En chauffant le tétrafluorure pendant environ 95 heures vers 100°C, sous une pression d'hexafluorure d'uranium de 46 mm de mercure, nous obtenons un composé de couleur marron très foncé.

Le produit examiné immédiatement après ouverture de la chambre de réaction dans la boîte à gants est identifié par diagramme Debye-Scherrer comme étant le β-pentafluorure.

Les échantillons, prélevés après un séjour d'une demi-heure, d'une heure et de plusieurs heures dans l'atmosphère d'azote non rigoureusement sec, ont fourni des diagrammes de poudre semblables, dans lesquels on trouve principalement l'ennéafluorure et le tétrafluorure d'uranium. Quelques raies étrangères pourraient appartenir au complexe UO_2F_2, xHF, yH_2O.

Soumis à l'analyse chimique, le produit bien broyé et bien homogénéisé, donne les résultats suivants (tableau VI).

Tableau VI

Résultats d'analyses du β-pentafluorure d'uranium

Teneur en poids	Valeur	Moyenne	Valeur théorique
en U^{total}(1)	72,2 74,6	73,4 ± 1,2	71,5
en U tétravalent	44,5 44,4	44,4 ± 0,1	35,8
en fluor	23,8 24,1	24,0 ± 0,2	28,5

(1) par colorimétrie.

Au cours du transvasement de l'ampoule à la barquette de l'appareil de pyrohydrolyse, la décomposition accidentelle du pentafluorure selon la réaction :

$$2\ UF_5 + 2\ H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + UF_4 + 4\ HF\uparrow \qquad \text{[réaction (11)]}$$

entraîne une perte d'acide fluorhydrique. Ainsi s'explique la faible valeur trouvée pour la teneur en fluor. La teneur en uranium tétravalent, nettement supérieure à celle du pentafluorure pourrait indiquer la présence d'autres composés intermédiaires moins fluorés, ou même celle du tétrafluorure qui n'a pas encore réagi : la couche de pentafluorure formée à la surface des grains du solide peut empêcher la diffusion des réactifs ioniques, et s'opposer ainsi à la réalisation d'une réaction complète. R. Caillat [18] dans un article du "Traité de Chimie Minérale" de P. Pascal, a déjà signalé notre remarque sur ce sujet.

Pour transformer totalement le tétra en pentafluorure, on aurait certainement intérêt à travailler avec un solide de grande surface spécifique (préparé par voie humide) et surtout, avec l'hexafluorure liquide.

II-2.3 - ENNEAFLUORURE D'URANIUM.

Le tableau VII résume les conditions expérimentales relatives à deux préparations qui nous ont fourni l'ennéafluorure U_2F_9 pur :

Tableau VII

Préparation de l'ennéafluorure d'uranium

N° de la préparation	Température en degré C	Pression de l'hexafluorure UF_6 gazeux en mm de mercure	Durée en heures	Aspect du produit obtenu
1	190°C	17,7	47	Poudre noire homogène en agglomérats
2	230°C	17,7	50	Poudre plus noire en agglomérats plus compacts

Les deux produits obtenus sont identifiés par diagrammes de diffraction X comme étant l'ennéafluorure d'uranium très pur. Ils donnent à l'analyse chimique les résultats suivants (cf. tableau VIII).

Tableau VIII

Teneur en poids	N° de la préparation	Valeurs trouvées	Moyenne	Résultats d'analyses d'Agron	Valeur théorique pour U_2F_9
Uranium tétravalent	1	54,8 54,75	54,8	54,0	55,2
	2	57,7 57,9 56,9	57,5 ± 0,8		
Uranium total	1	73,4(1)	73,4	72,8(1)	73,6
		73,2(2) 73,4	73,3 ± 0,1		
	2	74,6(3) 75,0	74,8 ± 0,2		
Fluor	1				
	2	25,0 25,3	25,2 ± 0,2	25,6(4)	26,4

(1) par pesée après pyrohydrolyse.
(2) par volumétrie.
(3) par colorimétrie.
(4) par titration au nitrate de thorium après distillation.

Nous avons indiqué, dans une colonne de ce tableau, les résultats d'analyses effectuées par P. Agron et collaborateurs [3] sur le produit de Livingston. On voit que dans l'ensemble nos analyses sont aussi satisfaisantes que les leurs.

II-2.4 - LE FLUORURE U_4F_{17}.

Le tableau IX résume les conditions expérimentales relatives à deux préparations qui nous ont fourni ce fluorure.

Tableau IX

Préparation du fluorure U_4F_{17}

N° de la préparation	Température en degré C	Pression de l'hexafluorure d'uranium gazeux en mm de mercure	Durée en heures	Aspect du produit obtenu
1	320°	17,7	46	Produit noir se solidifiant en bloc, et recouvert d'une poudre grise
2	320°	17,7	390	Poudre de couleur marron foncé.

Préparation n°1.

La poudre grise superficielle est mélangée à de fines aiguilles bleu azur.

Analysée par diagramme Debye-Scherrer, elle se révèle être un mélange d'ennéafluorure d'uranium et d'un produit qui serait le tétrafluorure ou le composé U_4F_{17}.

Le produit noir sous-jacent se présente sous forme d'un bloc. Réduit en poudre dans un mortier, il est ensuite soumis à l'analyse chimique dont les résultats sont indiqués dans le tableau X.

Tableau X

Teneur en poids	Valeurs trouvées	Moyenne	Résultats d'analyses d'Agron d'après analyses chimiques	Résultats d'analyses d'Agron d'après gain de poids	Valeur théorique pour U_4F_{17}
Uranium tétravalent	66,1 % 65,7 65,4 65,4	(65,6 ± 0,5) %	(64,1 ± 1,1) %	65,7 %	65,4 %
Uranium total	75,8(1) 75,9(2) 73,9 73,8	75 ± 1	74,8	74,8	74,7
Fluor total	25,1	25,1	25,3 ± 0,2	25,2	25,3

(1) par pesée après pyrohydrolyse.
(2) par colorimétrie.

La teneur en uranium tétravalent est obtenue avec deux prises d'essai distinctes. Les valeurs très voisines obtenues tendent à prouver que le produit noir, après broyage, est bien homogène.

Nous avons indiqué dans ce tableau les résultats d'analyse qui ont conduit P. Agron et collaborateur à proposer la formule U_4F_{17} pour le fluorure considéré.

Ici encore, dans l'ensemble, nos résultats sont au moins aussi satisfaisants. En particulier, la teneur en uranium tétravalent de notre produit est plus proche de la valeur théorique correspondant à U_4F_{17}.

Mis dans un capillaire de quartz, l'échantillon a donné un diagramme de diffraction de rayons X de qualité médiocre. On reconnaît seulement qu'il est du même type que celui du tétrafluorure d'uranium, sans pouvoir apprécier les variations dans les intensités et les positions de raies, variations qui ont permis à P. Agron de faire la distinction entre ces deux fluorures (UF_4 et U_4F_{17}).

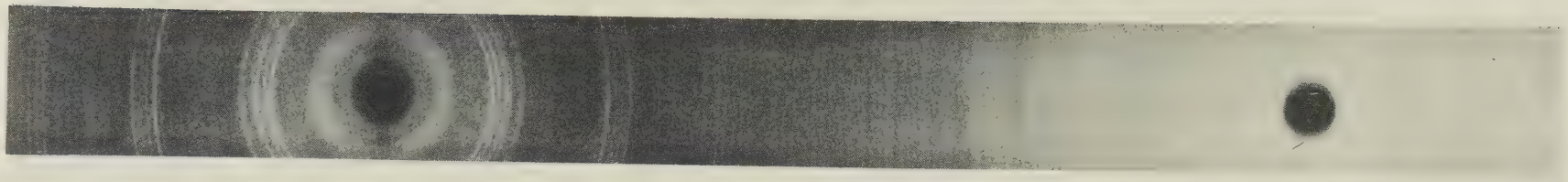
Préparation n°2.

Le produit de couleur marron foncé obtenu a une composition pondérale en uranium tétravalent égale à (65,7 ± 0,5) %, moyenne de 3 analyses effectuées sur deux prises différentes. Elle est donc identique à celle de la première préparation.

Mis dans un capillaire de Lindemann, l'échantillon a donné un diagramme de diffraction X représenté par le cliché 1 de la figure 4. Le cliché 2 de la même figure représente le diagramme Debye-Scherrer du tétrafluorure de départ.

Nous constatons que la seule différence importante entre ces deux diagrammes réside en un léger déplacement des quatre premières raies de diffraction aux petits angles. Une appréciation quantitative de ce déplacement est impossible à l'heure actuelle, compte tenu de la difficulté d'obtenir une détermination précise des positions des raies d'un diagramme aussi complexe. On remarque que déjà les valeurs données pour le diagramme du tétrafluorure lui-même varient d'un auteur à un autre, avec des écarts assez sensibles.

Anticathode de Cu : λ = 1,5405 Å



Cliché 1 : U_4 F_{17} formé à 320°C

Cliché 2 : UF_4 du BOUCHET, purifié

Cliché 3 : U_5 F_{22} formé à 20°C

Figure 4

II-3 - CONCLUSIONS

Toutes les difficultés techniques rencontrées au cours de cette étude proviennent de la nature corrosive de l'hexafluorure gazeux mis en œuvre. Comme il est nécessaire de le manipuler dans des enceintes absolument étanches, on doit recourir à des appareillages particulièrement délicats à usiner. En outre, les composés intermédiaires étant des solides facilement hydrolysables, il faut les maintenir soit sous vide, soit en atmosphère d'azote sec dans des boîtes à gants étanches. Le remplissage des capillaires pour étude structurale par diffraction de rayons X, le prélèvement d'échantillons pour analyse chimique, le stockage des fluorures élaborés ainsi que l'étude de leurs différentes propriétés physiques (détermination de leur densité, mesure de leur susceptibilité magnétique, mesure de leur résistivité électrique, etc.) sont autant de problèmes délicats pour l'expérimentateur, exigeant de sa part beaucoup de soins et d'adresse.

Malgré ces diverses difficultés techniques, nous sommes arrivés à préparer tous les quatre fluorures intermédiaires. Trois d'entre eux (βUF_5, U_2F_9 et U_4F_{17}) ont donné des diagrammes Debye - Scherrer conformes à ceux déjà signalés par Zachariasen [8], [19], et par P. Agron [3]. Le pentafluorure d'uranium-α n'a pas été obtenu à l'état pur. Pourtant nous avons pu retrouver dans son diagramme X les raies attribuées à ce composé dans la littérature [20].

Par analyses chimiques, nous avons constaté que les deux fluorures U_2F_9 et U_4F_{17}, préparés par nos soins, sont au moins aussi purs que ceux de nos prédécesseurs. Par contre, les deux pentafluorures sont probablement mélangés à d'autres produits. Rappelons qu'à notre connaissance, aucune analyse chimique portant sur ces deux fluorures (préparés à partir de l'hexafluorure *gazeux*) n'a été publiée, et on peut valablement se demander si dans les conditions expérimentales adoptées, la réaction de l'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide est complète, et peut conduire ainsi au pentafluorure pur, exempt de tout autre composé intermédiaire.

Dans l'ensemble, le succès que nous avons rencontré dans la préparation des différents fluorures intermédiaires constitue une preuve indirecte de la validité du diagramme d'équilibre établi par P. Agron et collaborateurs.

CHAPITRE III

FORMATION DE FLUORURES INTERMÉDIAIRES D'URANIUM AUX TEMPÉRATURES INFERIEURES A 90° C

III-1 - RESULTATS ANTERIEURS

Aux températures inférieures à 90°C, le diagramme d'équilibre d'Agron (cf. chapitre II) montre que le β-pentafluorure serait le seul composé thermodynamiquement stable. Cependant, J.S. Broadley et P.B. Longton [7] constatent que l'hexafluorure se fixe irréversiblement sur le tétrafluorure solide pour donner les produits U_4F_{17} et U_2F_9, selon qu'on est dans la zone de 20°C à 47°C, ou de 47°C à 84°C, la pression gazeuse variant de 10 à 65 millimètres de mercure. Ainsi dans cette "zone hors d'équilibre", la fixation de l'hexafluorure se fait par étapes, sans que les produits finaux puissent atteindre la composition du β-pentafluorure d'uranium. Ce dernier ne se forme qu'aux températures supérieures, par où commencent en outre le domaine de transformation allotropique irréversible $\beta UF_5 \longrightarrow \alpha UF_5$ et celui de dissociation réversible des différents fluorures. J.S. Broadley et P.B. Longton identifient par diagramme de diffraction des rayons X chacun des composés intermédiaires formés. Le fluorure U_4F_{17} obtenu est brun et s'hydrolyse instantanément (en quelques secondes) pour donner le tétrafluorure et le fluorure d'uranyle UO_2F_2. Il est stable sous vide, ou dans un tube scellé, jusqu'à 45°C, température maximum atteinte. L'ennéafluorure U_2F_9 obtenu est apparemment très difficile à distinguer du précédent, et constitue un produit peu justiciable de l'analyse aux rayons X. Il est instantanément hydrolysé à l'air humide, bien que très stable sous vide jusqu'à 65°C, température maximum atteinte au cours de l'étude. En dehors des rayons X, ces deux auteurs n'ont entrepris aucune analyse chimique. Ils se contentent de comparer, à différentes températures, les quantités d'hexafluorure consommé au bout de 1 500 minutes (25 heures) à celles nécessaires à la formation des différents fluorures intermédiaires d'uranium.

III-2 - RESULTATS DE NOS RECHERCHES PERSONNELLES

A notre avis, on peut formuler les deux objections suivantes aux résultats des travaux de J.S. Broadley et P.B. Longton.

1/ Etant donné les propriétés oxydantes de l'hexafluorure, l'évaluation de la quantité de gaz fixé sur le solide par la seule mesure des variations de pression est certainement insuffisante : il y a lieu peut-être de tenir compte de la consommation du réactif gazeux par les parois métalliques. Une analyse chimique effectuée sur la poudre de fluorure obtenu n'est certainement pas superflue.

2/ Dans une pareille réaction hétérogène gaz-solide, effectuée à si basse température, il faut s'attendre à ce que la réaction ne soit totale qu'au bout d'un temps assez long, et aucune donnée expérimentale ne montre que la durée de 25 heures soit suffisante.

Enfin, on peut se demander pourquoi selon ces auteurs, il est difficile d'obtenir le diagramme Debye-Scherrer d'ennéafluorure, formé à des températures inférieures à 84°C, étant donné la stabilité du produit sous vide et le fait qu'il s'hydrolyse à l'air plus lentement que le fluorure U_4F_{17}, formé au-dessous de 45°C.

Les travaux précédents ont pourtant le mérite de signaler une fixation irréversible et par étapes de l'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide, aux faibles températures inférieures à 100°C. Cependant il reste de nombreux points à éclaircir parmi lesquels citons : la composition des produits obtenus, leur diagramme de diffraction de rayons X. C'est le but de cette partie de notre recherche.

Dans une étude préliminaire, nous cherchons à observer, de façon purement qualitative, les différentes étapes signalées de la réaction (7). Ces résultats étant acquis, nous analysons par diagramme Debye-Scherrer et par analyses chimiques les différents fluorures formés. Les compositions des produits obtenus peuvent encore être déduites de la mesure par pesées des quantités d'hexafluorure fixées sur le tétrafluorure, à la fin de l'essai, à condition de disposer d'un appareillage inerte vis-à-vis du gaz. Nous verrons que, pour des températures inférieures à 45°C, ces deux méthodes d'études indépendantes donnent des valeurs qui sont, d'une part en excellent accord entre elles, et d'autre part très différentes de celles calculées pour U_4F_{17}.

En outre, contrairement à ce que signalent J.S. Broadley et P.B. Longton, dans toute la zone de température au-dessous de 84°C, les diagrammes Debye-Scherrer sont d'un même type, identique à celui de U_4F_{17}. Ces résultats acquis peuvent être expliqués par la non-stoechiométrie des fluorures formés. C'est ce que nous exposerons dans la conclusion de ce chapitre.

III-2.1 - ETUDE PRELIMINAIRE.

Dans un récipient en acier inoxydable NS 22 S, contenant le tétrafluorure préalablement déshydraté et chauffé à la température voulue, nous introduisons l'hexafluorure sous une pression d'environ 50 mm de mercure. Nous suivons ensuite, à l'aide d'un manomètre (lecture à 1 mm près) la baisse de pression gazeuse dans l'enceinte fermée.

En tenant compte de la faible consommation du gaz par les parois du récipient métallique et par le manomètre seuls, nous obtenons les résultats qualitatifs suivants :

a) l'hexafluorure réagit dès 20°C sur le tétrafluorure, même si la pression est très faible (inférieure à 1 mm de mercure).

La réaction, rapide au début, est ensuite nettement ralentie. Nous montrerons dans le chapitre VI que c'est le phénomène de diffusion dans le solide qui est responsable de ce ralentissement. La réaction n'est totale qu'au bout d'une semaine ou plus, même si le solide est au préalable répartie en couche mince. On obtient alors une pression de gaz constante, au cours du temps. Elle croît légèrement quand nous portons la température à 30°C, 35°C et 45°C, comme le veut la loi des gaz parfaits $pV=n\,RT$.

b) Vers 50°C, une nouvelle étape de fixation de l'hexafluorure se produit. Nous observons alors une baisse assez sensible de la pression du gaz. Cependant la vitesse de réaction est nettement inférieure à celle observée avec le tétrafluorure initial. Quand la fixation de l'hexafluorure est totale, nous élevons la température jusqu'à 85°C. La pression du gaz croît de nouveau légèrement, suivant la loi $p = p_o(1 + \alpha t)$.

c) Vers 85°C, on observe une troisième étape de réaction avec l'hexafluorure qui se traduit par une nouvelle baisse de pression de gaz.

Nos résultats sont donc en concordance avec ceux de J.S. Broadley et P.B. Longton.

Cependant, avec l'appareil utilisé, il ne nous est pas possible de savoir si les produits formés ont une composition constante, dans toute l'étendue de chacune des trois zones de température ou si, au contraire leur composition est légèrement variable à l'intérieur d'une telle zone. Nous pouvons seulement dire que d'une zone à une autre, les produits ont des compositions très différentes.

III-2.2 - ETUDE PAR ANALYSES CHIMIQUES.

Le tétrafluorure d'uranium, déshydraté par chauffage sous vide à environ 200°C, est mis en contact avec l'hexafluorure (sous la pression constamment égale à 17,7 mm de mercure) à différentes températures (20°, 36° et 56°C), et pour une même température pendant des temps plus ou moins longs. Une fois la réaction terminée, nous ramenons le récipient à la température ambiante, et nous réalisons un pompage sous vide pendant au moins une heure. Le produit est ensuite transvasé sous boîte à gants étanche, puis soumis à l'analyse chimique et à l'examen aux rayons X. Ainsi, nous supposons que les fluorures obtenus ne se décomposent pas sous vide, et à 20°C. Cette hypothèse basée sur les résultats de l'étude de J.S. Broadley et P.B. Longton est bien logique, puisque nous sommes dans la "zone hors d'équilibre", où le composé thermodynamiquement stable serait le β-pentafluorure, composé intermédiaire le plus riche en hexafluorure fixé. Les résultats d'analyses sont indiqués dans le tableau XI suivant.

Tableau XI

Résultats d'analyses des différents fluorures élaborés

Essai	Température en degré C	Temps de réaction à heures	Teneur en uranium tétravalent en poids	Moyenne
1	20°	360	58,1 % 59,6	58,8 ± 0,8 %
2	20°	426	61,1 58,4	59,7 ± 1,3
3	36°	193	59,5 58,7	59,1 ± 0,4
4	36° 20°	366 116	58,5 58,5	58,5
5	56°	60	51,2 53,9	52,5 ± 1,4
6	56°	302	53,5 52,7 55,2	53,8 ± 1,4
7	56°	312	52,6 53,4 53,8	53,3 ± 0,5

Nous remarquons que l'erreur relative commise dans la détermination de la teneur en uranium tétravalent peut atteindre quelquefois 2,7 %. Elle provient certainement de l'erreur dûe à la méthode de mesure elle-même, et peut-être aussi de l'hétérogénéité du produit obtenu. Signalons que P. Agron et collaborateurs [3], n'ont pas pu obtenir des teneurs en uranium tétravalent plus précises que les nôtres (cf. II-2.4).

III-2.3 - ETUDE PAR DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DE RAYONS X.

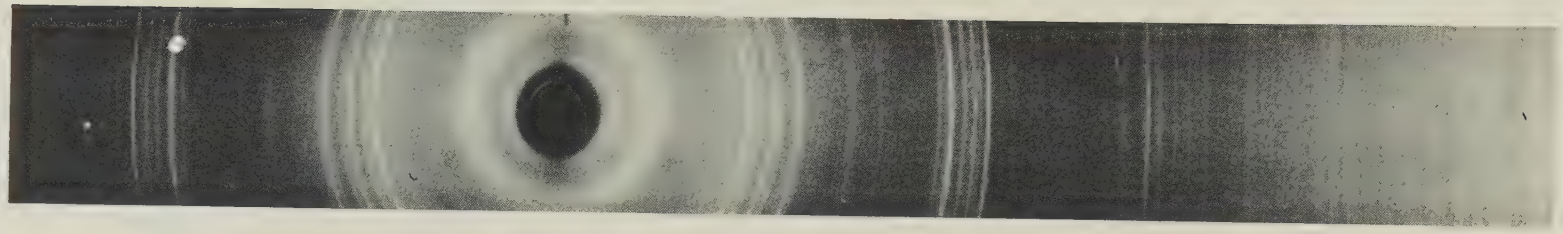
D'après le tableau XI précédent, les teneurs en uranium tétravalent des solides formés à 20°C et à 36°C sont égales aux erreurs d'analyse près. En outre, elles sont différentes de celles du composé formé à 56°C. Cependant, les diagrammes de diffraction des rayons X des produits élaborés à 20°C et 36°C sont essentiellement du même type que celui du fluorure U_4F_{17} d'Agron. Le diagramme du composé formé à 56°C, encore du même type, possède en outre quelques raies supplémentaires qu'on pourrait attribuer au β-pentafluorure. La figure 5 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des solides élaborés à 20°C, 56°C, et de U_4F_{17} à 320°C, réalisés avec une anticathode de cobalt.

En résumé, nos produits formés à 20°C et 36°C ont une teneur en uranium tétravalent égale à (59,5 ± 1,5) %, donc nettement inférieure à celle du fluorure U_4F_{17} (65,4 %). Ils ont alors pour formule chimique $UF_{4,39 \pm 0,04}$, soit approximativement $UF_{4,40}$ ou U_5F_{22}, et non pas U_4F_{17} comme l'indiquent J.S. Broadley et P.B. Longton. Cependant, les diagrammes de diffraction X de ces produits sont du même type que celui de U_4F_{17}. En outre la teneur en uranium tétravalent du fluorure formé à 56°C est égale à (53,3 ± 2,1) %; la formule chimique correspondante est alors $UF_{4,55 \pm 0,05}$ donc pas trop différente de $UF_{4,50}$ c'est-à-dire U_2F_9. Néanmoins, le diagramme de Debye-Scherrer est encore du même type que celui de U_4F_{17} et totalement différent de celui d'ennéafluorure formé dans la zone d'étude de P. Agron.

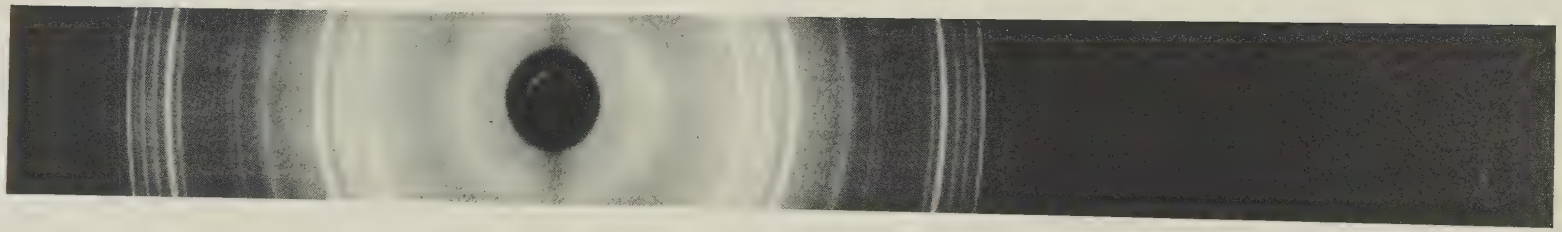
III-2.4 - ETUDE PAR PESEES DISCONTINUES.

Les résultats précédents, en légère contradiction avec ceux de J.S. Broadley et P.B. Longton nécessitent d'être examinés de plus près. Nous avons cherché à les confirmer par une technique expérimentale différente :

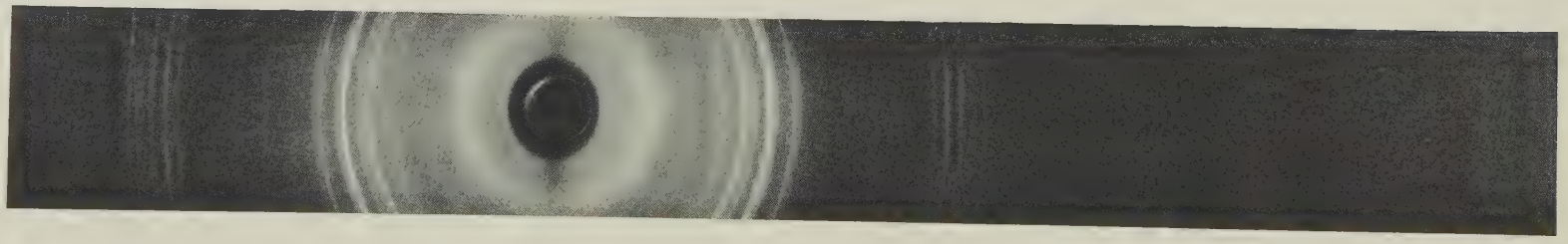
Anticathode Co : $\lambda = 1,7889$ Å



Cliché 1 : $U_5 F_{22}$ formé à 20°C



Cliché 2 : $U_4 F_{17}$ formé à 320°C



Cliché 3 : $UF_{4,5}$ formé à 56°C

Figure 5

Elle consiste à faire réagir l'hexafluorure gazeux (sous 17,7 mm de mercure) sur le tétrafluorure solide contenu dans un récipient métallique, et à déduire la composition du fluorure formé, à partir de la quantité de gaz fixé. On pèse d'abord le récipient plein de solide, et sous vide, on le pèse ensuite avec le fluorure intermédiaire, sous vide, à des temps différents jusqu'à poids constant. Pour que les mesures soient suffisamment précises, il faut que soient réalisées les deux conditions suivantes :

a) le poids du récipient métallique doit être suffisamment faible pour permettre l'utilisation d'une balance de précision.

En effet, en vue d'obtenir une réaction totale entre le gaz et le solide, il est nécessaire de mettre en œuvre de faibles quantités de tétrafluorure pour pouvoir l'étendre en couche mince. Les prises de poids, observées au cours de la réaction, doivent donc être appréciées avec une balance de précision.

b) le récipient métallique doit être inerte vis-à-vis de l'hexafluorure ou, à la rigueur, sa prise de poids (par corrosion) à la fin de l'essai doit être négligeable devant celle du tétrafluorure utilisé.

III-2.4.A - Appareillage.

Le récipient est réalisé en alliage d'aluminium "AG3". Son poids est de 180,601 g, ce qui nous permet de travailler avec des quantités d'environ 5 grammes de tétrafluorure, et de peser l'ensemble avec une balance de précision Mettler au 1/10 mg près (charge maximum : 200 grammes). Un système de petits plateaux permet d'étendre la poudre en plusieurs couches minces dans le cas où cela est nécessaire.

Le cliché de la figure 6 représente à gauche, le récipient entièrement monté, et à droite ses différentes parties en pièces séparées. La figure 7 représente le schéma de détail. En se reportant à la figure 2, on peut voir trois récipients montés sur la rampe métallique. Les variations du poids de l'enceinte réactionnelle au cours de l'expérience sont corrigées de celles dûes aux variations de pression atmosphérique : pour cela, on pèse parallèlement un récipient identique de référence, préalablement mis sous vide avant chaque pesée.

III-2.4.B - Expérience type.

Avant l'essai à t°, nous chauffons le récipient réactionnel A à la température t° pendant 8 heures au moins en présence d'hexafluorure gazeux seul, en vue de le passiver, au moins partiellement. Nous réalisons alors le vide dans A, que nous pesons ensuite (poids p_o). En même temps, est effectuée la pesée du pot de référence B auparavant mis aussi sous vide (poids p'_o). Nous démontons A sous boîte à gants (atmosphère d'azote sec) et nous y mettons un poids p_1 de tétrafluorure préalablement déshydraté. Nous portons ensuite A à la température t° voulue, puis nous y introduisons l'hexafluorure sous pression constante. A différents intervalles, nous pesons A rempli de réactif gazeux (poids p), en même temps que B sous vide (poids p''_o).

$P' = [p - (p_o + p_1)] - [p''_o - p'_o]$ représente la prise de poids P à l'instant t de p_1 grammes de tétrafluorure et le poids P_o de l'hexafluorure gazeux contenu dans le récipient réactionnel de volume V, sous la pression constante et à la température t° de l'expérience. Quand P' ne varie plus au cours du temps, la réaction est considérée comme totale, et l'essai terminé. Nous condensons alors l'hexafluorure dans son réservoir immergé dans l'azote liquide, tout en refroidissant le récipient A à la température ambiante. Puis nous pesons A sous vide, d'abord à 25°C, puis à différentes températures jusqu'à t°. De ces mesures, nous déduisons le poids de fluorure intermédiaire formé ainsi que le taux de décomposition éventuelle. Il est évident que ces expériences doivent être entreprises avec des pressions d'hexafluorure inférieures à sa tension de vapeur saturante à la température t°.

III-2.4.C - Résultats.

A l'aide de cette technique expérimentale, nous avons étudié :

a) le fluorure intermédiaire UF_{x_1} formé par fixation de l'hexafluorure sur le tétrafluorure solide à (35 ± 1)°C, et sous une pression gazeuse de 17,7 mm de mercure;

b) le fluorure UF_{x_2} formé par action à (56° ± 1)°C de l'hexafluorure sur le solide UF_{x_1} précédent;

Figure 6 — Pot métallique pour mesurer les compatibilités des fluorures intermédiaires d'uranium par prises

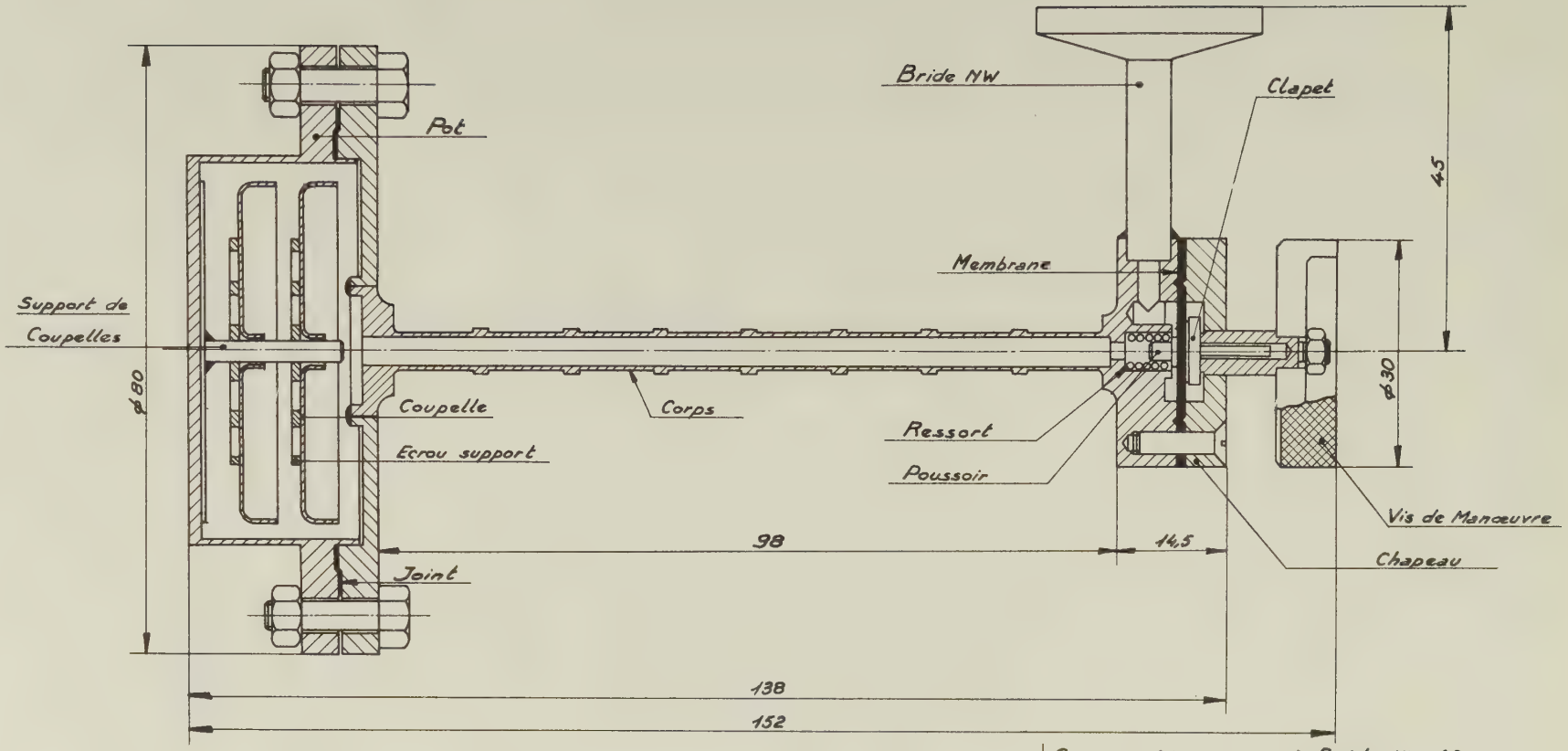

Bride NW
Clapet
Pot
45
Membrane
Support de
Coupelles
ø 80
ø 30
Coupelle
Corps
Ressort
Ecrou support
Poussoir
Vis de Manœuvre
98
14,5
Chapeau
Joint
138
152
Soudure sous Argon
Corps AG3
Chapeau AU4G
Clapet AU4G
Membrane Teflon
Ressort Inox
Poussoir AG3
Vis de manœuvre Laiton AU4G
Bride NW AG3
Joint AG3
Pot AG3
Support de coupelles AG3
Ecrou support AG3
Coupelle AG3

Figure 7

a) La figure 8 représente, en fonction du temps, la prise de poids ΔP % provenant de la fixation d'hexafluorure selon la réaction (7). Le tableau XII résume les variations de poids de la poudre observées après pompage sous vide à 20°C et à 34°C et montre que pratiquement, il n'y a pas de décomposition du fluorure intermédiaire formé.

Tableau XII

Variations de poids du pot de réaction après différents temps de pompage

	Temps	Pot de réaction + UF_4	Pot de référence	P_g	ΔP %
Départ	0	185,8266 g	180,3107 g	0	0
Fin de l'essai	25 jours	186,9579 g	180,3111 g	1,1309	26,8
Condensation de UF_6, sans pompage $t° = 20°C$	15 minutes	186,9546 g	180,3111 g	1,1276	26,7
Pompage à température ambiante	15 minutes + 2 heures	186,9533 g	180,3113 g	1,1261	26,7
	2^h15 minutes	186,9529 g	180,3113 g	1,1257	26,7
	2^h45 minutes	186,9533 g	180,3111 g	1,1263	26,7
	3^h15 minutes	186,9530 g	180,3109 g	1,1262	26,7
	5 heures	186,9523 g	180,3104 g	1,1260	26,7
	21^h15 minutes	186,9534 g	180,3107 g	1,1268	26,7
Pompage à 34°C	15 minutes	186,9462 g	180,3064 g	1,1239	26,6
	30 minutes	186,9451 g	180,3070 g	1,1222	26,55
	45 minutes	186,9445 g	180,3064 g	1,1222	26,55
	75 minutes	186,9460 g	180,3084 g	1,1217	26,5
	90 minutes	186,9458 g	180,3086 g	1,1213	26,5

Pesées au début de l'essai :

Pot de réaction + UF_4 (sous vide)	185,8266 g
Pot de réaction seul (sous vide)	181,6013 g
Poids UF_4 utilisé	4,2253 g
Pot de référence	180,3107 g

Conditions expérimentales : $p(UF_6) = 17,7$ mm Hg ; $t\,°C = 34°C$.

A la fin de l'essai, nous avons établi que pratiquement le poids du récipient seul n'avait pas varié. La valeur ΔP % = (26,7 ± 0,1) % peut donc être considérée comme provenant exclusivement de la réaction (7) à (35 ± 1)°C. Elle est nettement supérieure à ΔP % = 16 % relative à la formation du fluorure U_4F_{17}.

Pour bien montrer que cette prise de poids est due à la seule fixation de l'hexafluorure sur le tétrafluorure, et non pas à la corrosion du récipient métallique par ce gaz, comparons la teneur en uranium tétravalent du solide final déterminée par analyse chimique à celle calculée à partir de ΔP %. Cette dernière est égale à :

$$\% U^{IV} = \frac{238 \times 100 \times 100}{314 \times 126,7} = 59,8 \%$$

donc en bonne concordance avec les résultats indiqués dans le tableau XI.

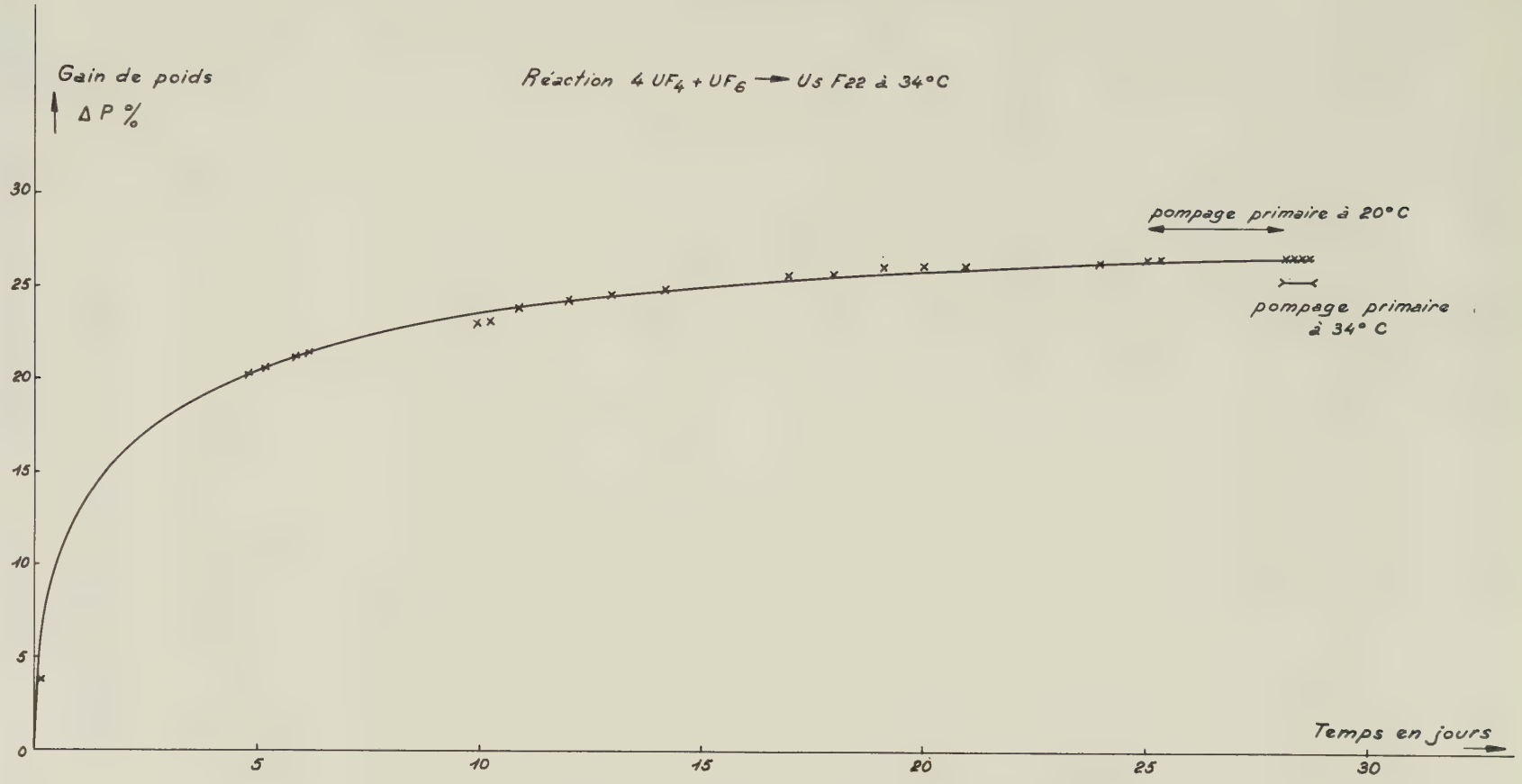


Figure 8 - Réaction $4\,UF_4 + UF_6 \longrightarrow U_5F_{22}$ à 34°C.

L'indice X_1 dans le symbole chimique du fluorure peut être déduit de la prise de poids ΔP %. En effet, pour que ΔP % soit égal à 26,7 %, il faut qu'une molécule-gramme de tétrafluorure soit combinée à $\frac{26,7 \times 314}{100 \times 352} = 0,238$ molécule-gramme d'hexafluorure.

Donc, $X_1 = \frac{4 + (6 \times 0,238)}{1,238} = 4,385$, valeur non éloignée de $4,39 \pm 0,04$ déterminée à partir de la teneur en uranium tétravalent. Ces deux méthodes d'études tout à fait indépendantes (par pesées et par analyses chimiques) conduisant aux mêmes résultats, nous pouvons affirmer que le fluorure UF_{x_1} obtenu à 36°C n'est pas U_4F_{17} comme l'indiquent J. S. Broadley et P. B. Longton. Son symbole chimique est plutôt $UF_{4,39}$, soit approximativement $UF_{4,40}$ ou U_5F_{22}.

b) Au fluorure UF_{x_2}, élaboré par action de l'hexafluorure sur UF_{x_1} à 56°C, correspond une prise de poids de 3,9 % (calculée à partir du poids de UF_{x_1}) et de 30,6 % (calculée à partir de UF_4). La teneur en uranium tétravalent de UF_{x_2}, déterminée par calcul d'après ΔP % et par analyses chimiques, est égale à 58 et 56,9 % respectivement. Ces valeurs sont assez éloignées de celles du tableau XI [U^{IV} % = (53,3 ± 2,1) %]. On pourrait expliquer ce désaccord en admettant que la transformation en UF_{x_2} n'a pas été totale, la vitesse de la réaction de fixation d'hexafluorure gazeux sur un fluorure solide, du type : $UF_{x_1} + UF_6 \longrightarrow UF_{x_2}$ (12) étant plus lente que celle de la réaction sur le tétrafluorure selon (7).

Nous proposons d'admettre donc qu'à 56°C, la fixation d'hexafluorure conduit au même produit, de formule brute $UF_{4,5}$ (différent de l'ennéafluorure de Livingston) qu'on soit parti du tétrafluorure ou de U_5F_{22}.

Remarques.

On pourrait penser que la prise de poids ΔP % = 26,7 % observée à 35°C provient de deux réactions :

$$7\,UF_4 + UF_6 \longrightarrow 2\,U_4F_{17} \qquad \text{réaction (13)} \quad (\Delta P\ \% = 16\ \%)$$

$$UF_6 + 2\,H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + 4\,HF \qquad (13\ \text{bis})$$

(l'eau provenant du tétrafluorure mal déshydraté).

Calculons la quantité d'eau nécessaire :

Soit 100 g de produit de départ, contenant x g d'eau et (100 - x) g de tétrafluorure.

Nous avons : $\frac{352\ (100 - x)}{314 \times 7} + \frac{(352 - 80)x}{36} = 26,7$

d'où :

$$x = 1,45 \text{ grammes.}$$

Le poids de fluorure d'uranyle UO_2F_2 formé est égal à :

$$\frac{308 \times 1,45}{36} = 12,4 \text{ g}$$

Celui du fluorure U_4F_{17} formé sera :

$$\frac{98,55 \times 16}{100} = 114,2 \text{ g}$$

d'où le rapport :

$$\frac{\text{Poids } UO_2F_2}{\text{Poids } U_4F_{17}} = \frac{12,4}{114,2} = 10,9\ \%$$

et le rapport :

$$\frac{\text{nombre de moles } UO_2F_2}{\text{nombre de moles } U_4F_{17}} = \frac{12,4}{308} \times \frac{1275}{114,2} = 45\ \%$$

Ainsi, en définitive, pour avoir à 35°C, formation du fluorure U_4F_{17} et simultanément une prise de poids de ΔP = 26,7 %, il faut admettre une teneur en eau dans le tétrafluorure de 1,45 %.

Cette hypothèse ne nous semble pas plausible pour les raisons suivantes :

α) les mesures préalables ont montré que le tétrafluorure de départ, même avant déshydratation sous vide à 200°C, n'a qu'une teneur en eau de l'ordre de (0,24 ± 0,01) % (cf. appendice II);

β) si l'on admettait la présence de 1,45 % en poids en eau, on devrait avoir, dans le fluorure U_4F_{17} formé, 10,9 % en poids en fluorure d'uranyle. On devrait alors observer le diagramme de diffraction de rayons X de ce dernier à côté de celui de fluorure U_4F_{17}. Or, parmi le grand nombre de diagrammes effectués, nous n'en avons jamais obtenu un seul qui soit une combinaison de ceux des deux fluorures en question. Remarquons cependant que cet argument, entièrement valable dans le cas de la formation du fluorure d'uranyle pur, ne l'est plus dans le cas de formation de complexes UO_2F_2, xHF ou de UO_2F_2', xHF, yH_2O dont on ne connaît pas à l'heure actuelle le diagramme correspondant.

III-2.5 - CONCLUSIONS.

Au cours de cette partie de l'étude, nous avons mis en évidence que la réaction de fixation de l'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide se fait par étapes, comme l'ont déjà signalé J.S. Broadley et P.B. Longton. Cependant, nos produits finaux obtenus sont différents de ceux des deux auteurs précédents.

1/ De 20°C à 45°C environ, l'hexafluorure sous une pression de 17,7 mm de mercure, réagit sur le tétrafluorure, pour donner un solide de composition globale $UF_{4,39 \pm 0,04}$, soit approximativement U_5F_{22}. Le diagramme de diffraction des rayons X de ce composé est du genre de celui de U_4F_{17} d'Agron, c'est-à-dire presque identique à celui du tétrafluorure de départ, avec un léger déplacement des premières raies de diffraction aux petits angles.

2/ De 45°C à 85°C, le fluorure intermédiaire obtenu a pour composition globale $UF_{4,55 \pm 0,05}$, soit approximativement U_2F_9. Cependant, son diagramme de Debye-Scherrer est encore du même type que celui de U_4F_{17} d'Agron, avec en outre quelques raies supplémentaires qu'on pourrait attribuer à celles du diagramme de β-UF_5. Il est donc totalement différent de celui d'ennéafluorure d'uranium de Livingston.

3/ D'autre part, nous avons constaté que, porté à 56°C, en présence de l'hexafluorure, le composé U_5F_{22} (élaboré au préalable à 36°C), tout comme le tétrafluorure, conduit au même solide $UF_{4,5}$.

4/ Au-dessus de 95°C, nous obtenons le pentafluorure d'uranium-β, identifié par son diagramme de diffraction des rayons X.

Il apparaît donc que dans cette zone de température on est en présence d'une série de solides qui, tout en ayant des compositions chimiques différentes, possèdent une même structure cristalline, donnant lieu à des diagrammes de diffraction de poudre non différenciés.

D'après les études de Y. Jeannin et J. Bénard [21] le sulfure de titane peut avoir une formule chimique allant de $TiS_{1,810}$ à $TiS_{1,92}$, tout en gardant la même structure cristalline hexagonale. Signalons que par une méthode d'étude semblable à celle indiquée ci-dessous (analyse chimique quantitative suivie d'une comparaison de densités déterminées par rayons X et par pycnométrie, cf. IV-3), ces auteurs ont montré que parmi les trois natures de défauts possibles, à savoir : lacune de soufre, substitution du soufre par le titane et insertion du titane, la troisième est la plus plausible.

Les solides δ-TiO [23], CrS [24] et FeS [25] sont également des produits qui peuvent présenter de grands écarts à la stoechiométrie, sans changement de phase. En outre δ-TiO est stable, avec une même structure, pour toute une gamme de compositions allant de $TiO_{0,60}$ à $TiO_{1,25}$. Remarquons en outre qu'il peut arriver que des produits chimiques différents donnent des diagrammes non différenciés (cas de l'oxyde γFe_2O_3 et $CoCr_2O_4$ par exemple). Selon E. Valerie Garner [22], ces deux faits, parmi d'autres, limitent l'application de la méthode de diffraction de poudre à l'analyse chimique des solides.

Ainsi, à l'heure actuelle, nous basant sur les résultats d'analyses chimiques et d'études par diffraction des rayons X, nous pensons que le tétrafluorure d'uranium pourrait présenter de grands écarts à la stoechiométrie, sans changement de phase. Il pourrait fixer l'hexafluorure pour donner naissance aux produits de compositions voisines de celles de U_4F_{17}, de U_5F_{22} ou même de U_2F_9 (c'est-à-dire $UF_{4,25}$, $UF_{4,40}$ et $UF_{4,5}$) avec léger déplacement des quatre premières raies de diffraction aux petits angles. D'une composition à une autre, les déplacements de ces raies, ainsi

que les densités des produits correspondants ne seraient pas les mêmes, mais la complexité du diagramme de Debye-Scherrer, et l'hygroscopicité de ces poudres ne nous permettraient pas d'apprécier ces variations de façon quantitative.

Vers 95°C, quand le nombre de molécules d'hexafluorure fixé est maximum et égal à celui du tétrafluorure de départ, une réorganisation de la maille se produit. On observe alors une autre structure cristalline responsable du diagramme de diffraction des rayons X du pentafluorure-β. Puis, vers 125°C a lieu la transformation allotropique irréversible : $\beta UF_5 \longrightarrow \alpha UF_5$. A températures plus élevées, on observe les dissociations des fluorures intermédiaires en hexafluorure gazeux et en un autre composé solide selon les réactions (1), (2), (3), (4). On passe alors de structure tétragonale du pentafluorure-α [20] à la structure cubique isotrope centrée de l'ennéafluorure [8] puis à la structure monoclinique du fluorure U_4F_{17} [3], et enfin à celle du tétrafluorure. Rappelons que les structures monocliniques de ces deux derniers produits sont presque identiques, et que leur diagramme de diffraction des rayons X ne se différencie que par un léger déplacement des quatre premières raies de diffraction aux petits angles.

Les techniques expérimentales utilisées dans cette étude (mesure de la baisse de pression d'hexafluorure gazeux dans l'enceinte réactionnelle, mesure de la prise de poids des échantillons solides exposés à ce réactif, analyses chimiques des composés intermédiaires obtenus) ne sont pas suffisamment sensibles et précises pour nous permettre de conclure si de 25°C à 46°C, nous avons un seul produit final, de formule approximativement égale à U_5F_{22}, ou au contraire, si leur composition, tout en restant voisine de celle proposée, varie avec la température de l'expérience. Nous devons faire la même observation pour les produits élaborés de 46°C à 95°C. Nous pouvons conclure seulement dès maintenant que d'une zone à l'autre, les quantités d'hexafluorure fixé sont nettement différentes.

Les diverses transformations du solide minéral s'accompagnent généralement de phénomènes thermiques positifs ou négatifs. L'analyse énergétique capable de rendre compte des effets thermochimiques liées à ces transformations, donne donc des informations complémentaires sur les évolutions du solide, informations qui s'ajoutent à celles obtenues par la thermogravimétrie. Signalons qu'en utilisant un appareil unique, mettant simultanément en œuvre les deux méthodes de mesure (thermogravimétrie et analyse enthalpique différentielle) [26], Ch. Eyraud, R. Goton et M. Prettre [27] ont déjà obtenu d'intéressants résultats sur les transformations thermiques des hydrates d'alumine. Ici, la nature corrosive du réactif gazeux mis en œuvre laisse prévoir qu'un appareil de ce type ne sera pas utilisable sans modifications importantes. Cependant, une fois adapté spécialement à cette étude, il pourrait nous fournir d'utiles renseignements concernant en particulier le problème précédemment soulevé relatif à la constance ou la variation des compositions des produits obtenus dans chaque zone de température.

CHAPITRE IV

QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES FLUORURES INTERMÉDIAIRES D'URANIUM

IV-1 - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

Les données thermodynamiques des réactions d'équilibre (1), (2), (3), (4), entre les différents fluorures d'uranium sont déduites des équations (5) et (6). Nous avons, selon Agron et collaborateurs [3] :

Pour α UF_5 :

$$\log_{10} p_{mm} = - \frac{2\,942}{T} + 7,634 \qquad (6\,a)$$

Pour β UF_5 :

$$\log_{10} p_{mm} = - \frac{4\,166}{T} + 10,71 \qquad (6\,b)$$

Pour réaction (3) :

$$\log_{10} p_{mm} = - \frac{7\,315}{T} + 13,68 \qquad (6\,c)$$

Pour réaction (4)

$$\log_{10} p_{mm} = - \frac{7\,143}{T} + 12,75 \qquad (6\,d)$$

L'équation (5) donne :

$$\log_e p = - \frac{\Delta H}{RT} + C^{te} \qquad (14)$$

D'après (6 a) et (14), nous avons :

$$\frac{\Delta H}{R} = 2\,942 \times 2,303.$$

D'où pour la réaction (1) :

$$\Delta H = 2942 \times 2,302 \times 1,987 = 13\,460 \text{ cal/mole}$$

ou :

$$\Delta H = 13,46 \text{ Kcal/mole } UF_6 \text{ (g)}$$

De la même manière, on calcule les variations d'enthalpie ΔH pour les autres réactions (2), (3), (4).

A partir de la définition de l'énergie libre F, nous pouvons écrire pour toute substance :

$$F = H - T S. \qquad (15)$$

d'où :

$$\Delta F = \Delta H - \Delta(T S) \qquad (16)$$

A température constante, on a :

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \qquad (17)$$

Si chacun des constituants d'une réaction est à son état standard de référence, l'équation (17) s'écrit :

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \tag{18}$$

Comme :

$$\Delta F^\circ = -\,R\,T\,\mathrm{Log}_e K_p \tag{19}$$

on a :

$$\mathrm{Log}_e K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{20}$$

ou :

$$\Delta S^\circ = R\,\mathrm{Log}_e K_p + \frac{\Delta H^\circ}{T} \tag{21}$$

Les capacités calorifiques des différents fluorures intermédiaires ne sont pas connues. P. Agron [3] admet que dans les réactions (1), (2), (3), (4), on a : $\Delta C_p = 0$ et, alors, ΔH est une constante indépendante de la température. Ainsi pour la réaction (1) :

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ = (13,46 \pm 0,2)\ \text{Kcal/mole } UF_6\ (g)$$

La relation (21) donne la variation d'enthalpie standard $\Delta S^\circ = \Delta S_{298}$ pour chacune des réactions (1), (2), (3), (4), calculée à partir de la chaleur de réaction ΔH° et de la constante d'équilibre $K_p = p_{UF_6}$ à la température de 298°K.

La relation (18) donne ensuite les variations d'énergie libre standard ΔF° à partir de ΔH° et ΔS°.

Le tableau XIII réunit les variations ΔH, ΔS° et ΔF° pour chacune des réactions (1), (2), (3), (4) considérées.

Tableau XIII

Réactions	ΔH Kcal/mole UF_6 (g)	ΔS° cal/degré/mole UF_6 (g)	ΔF° Kcal/mole UF_6 (g)
(1) $3\,\alpha UF_5 \rightleftharpoons U_2F_9 + UF_6$ (g)	13,46 ± 0,2	21,7 ± 0,3	6,99 ± 0,4
(2) $3\,\beta UF_5 \rightleftharpoons U_2F_9 + UF_6$ (g)	19,06 ± 0,5	35,8 ± 0,7	8,40 ± 0,8
(3) $7/2\ U_2F_9 \rightleftharpoons 3/2\ U_4F_{17} + UF_6$ (g)	33,47 ± 1	49,4 ± 1,4	18,8 ± 1,7
(4) $2\ U_4F_{17} \rightleftharpoons 7\ UF_4 + UF_6$ (g)	32,69 ± 0,4	45,2 ± 0,6	19,2 ± 0,7

Les fonctions thermodynamiques de l'uranium, du fluor, de l'hexafluorure et du tétrafluorure d'uranium sont indiquées dans le tableau XIV suivant :

Tableau XIV

Fonctions thermodynamiques

Substance	ΔH°_{298} (Kcal/mole)	S_{298} (cal/mole ou atome/degré)	ΔF°_{298} (Kcal/mole)
UF_6 (g)	- 504 ± 3	90,3 ± 1	483,9 ± 3
UF_4	- 443,5 ± 2	36,1 ± 0,1	421,7 ± 2
U		12,0 ± 0,03	
F		48,58 ± 0,1	

A partir des valeurs indiquées dans ces deux tableaux, P. Agron [3] calcule les fonctions thermodynamiques des autres fluorures intermédiaires d'uranium (tableau XIVbis).

Tableau XIVbis

Fonctions thermodynamiques des fluorures intermédiaires d'uranium

Substance	ΔH°_{298} (Kcal/mole)	S_{298} (cal/degré/mole)	ΔF°_{298} (Kcal/mole)
αUF_5	- 483,7 ± 1,3	48,0 ± 0,4	- 458,2 ± 1,4
βUF_5	- 485,2 ± 1,4	43,3 ± 0,5	- 458,7 ± 1,5
U_2F_9	- 933,8 ± 3	75,3 ± 0,6	- 884,0 ± 3
U_4F_{17}	- 1820,5 ± 4	149,0 ± 0,6	- 1727,5 ± 4

IV-2 - DISSOCIATION THERMIQUE

Par chauffage à 350°C sous vide, nous avons pu décomposer tous les fluorures intermédiaires en hexa et tétrafluorure d'uranium, conformément aux indications de P. Agron [3] et de A.V. Grosse [4].

IV-3 - RESISTIVITE ELECTRIQUE

Comme nous avons déjà remarqué (cf. chapitre III-2.5), les fluorures intermédiaires d'uranium sont des composés non-stoechiométriques. Pour déterminer les types de défauts éventuellement présents dans leur réseau cristallin, il existe deux méthodes d'études :

a) Analyse chimique quantitative, suivie d'une comparaison de densités déterminées par rayons X et par pycnométrie.

b) Etude de la propriété semi-conductrice du cristal.

Comme exemple d'application de la première méthode, citons l'étude faite par Jette et Roote [28] sur l'oxyde FeO.

Il convient de remarquer cependant que la règle "accroissement de la densité pycnométrique ρ pour des défauts interstitiels et diminution de ρ pour des lacunes" n'est pas toujours valable : la déformation du réseau par les ions interstitiels peut faire décroître ρ, donc agit en sens contraire de celui prévu par la règle précédente, basée essentiellement sur la constance du volume du réseau. En outre, quand le cristal est devenu non-stoechiométrique, la charge moyenne des ions varie, ce qui conduit à des variations d'énergie du réseau, et par conséquent à celles de ses paramètres. Pour ces deux raisons, les mesures de densité par rayons X et par pycnométrie se complètent.

Cependant, cette première méthode n'est applicable qu'aux composés présentant un écart important à la stoechiométrie. Or, de nombreux produits ont des écarts à la composition stoechiométrique si faibles qu'ils défient toute analyse chimique. Leur propriété de se comporter comme semi-conducteur est souvent la seule indication de la non-stoechiométrie. La seconde méthode peut donc être un moyen d'investigation très intéressant. A notre connaissance, elle n'a pas encore été appliquée à l'étude structurale des fluorures intermédiaires d'uranium.

Nous avons effectué, dans notre laboratoire, les mesures de résistivité électrique du tétrafluorure d'uranium partiellement fondu, et nous avons trouvé une valeur de l'ordre de 10^9 ohm-cm, en concordance avec les résultats récemment publiés par D.C. Reynolds et A.E. Middleton [29]. Or les produits ayant une résistivité électrique entre 10^{-2} et 10^9 ohm-cm sont classés dans la catégorie des semi-conducteurs. Nous n'avons pas encore pu obtenir des résultats valables sur les fluorures intermédiaires, car ces derniers sont facilement décomposables par la chaleur et par l'humidité de l'air. En outre, il reste d'autres difficultés à surmonter, parmi lesquelles citons par

exemple le problème du pastillage de la poudre. A notre avis, ces fluorures intermédiaires, composés non stoechiométriques et de prédominance ionique, pourraient posséder une résistivité électrique plus faible que celle du tétrafluorure. Ils seraient donc encore plus semi-conducteurs, et des études comme celles d'effet Hall et de pouvoir thermoélectrique devraient fournir d'intéressants renseignements sur leur structure.

Remarquons que cette supposition demande à être vérifiée par des résultats expérimentaux précis. Néanmoins, à l'heure actuelle, elle pourrait constituer une hypothèse de travail utile, et comme telle, mérite d'être signalée ici.

IV-4 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Une étude approfondie des propriétés magnétiques des fluorures intermédiaires d'uranium devrait aussi fournir d'intéressants renseignements sur leur structure : elle nous aiderait à déterminer en particulier si, dans ces sels, les ions uranium existent à différentes valences, ou si au contraire, ils sont en résonance. C'est dans ce but que l'étude par magnétochimie a été entreprise récemment sur les composés d'uranium : par Dawson sur les oxydes et les halogénures tri et tétravalents, par Elliot sur quelques tétrafluorures UF_4, KUF_5 et $Na_3 UF_7$ [31].

J.K. Dawson [30] a mesuré la susceptibilité magnétique du tétrafluorure d'uranium dans des capillaires remplis d'azote sec, puis scellés. Il a trouvé, pour 22°C la valeur $\chi_g = 10,10 \times 10^{-6}$ cgs.

Nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques du tétrafluorure et des différents fluorures intermédiaires d'uranium. L'appareil utilisé est une balance Eyraud-Ugine [32]. Un électroaimant permet de travailler avec diverses valeurs H de champ, et diverses valeurs d'entrefer. Nous avons mesuré les forces magnétiques observées avec des ampoules de verre d'abord vides, ensuite remplies d'une couche de fluorure solide de moins de 5 à 6 mm d'épaisseur. Les mesures ont été réalisées à 22°C, selon la méthode de Faraday.

Les fluorures intermédiaires d'uranium sont paramagnétiques. Les résultats sont indiqués dans la tableau XV suivant :

Tableau XV

Susceptibilité magnétique par gramme χ_g de quelques fluorures d'uranium à 22°C

Symbole	Température d'élaboration à partir de $UF_4 + UF_6$	Susceptibilité magnétique χ_g à 22°C en unité cgs	
		entrefer 6	entrefer 5
UF_4		$(11 \pm 0,5) . 10^{-6}$	
$U_5 F_{22}$	36°C	$(8,3 \pm 1) . 10^{-6}$	
$U_4 F_{17}$	320°C	$(8,8 \pm 0,3) . 10^{-6}$	$(8,8 \pm 0,1) . 10^{-6}$

Dans une série de mesures antérieures, nous avons opéré de façon moins précise. Cela se traduit par la valeur trop forte trouvée pour χ_g du tétrafluorure. Néanmoins nous citons les quelques valeurs trouvées. A cause de l'imprécision des mesures, et aussi de l'hétérogénéité de quelques uns des solides étudiés, elles sont à considérer seulement comme des ordres de grandeur :

Tableau XVI

Ordre de grandeur des susceptibilités magnétiques par gramme χ_g de quelques fluorures intermédiaires d'uranium à 22°C

Symbole	Ordre de grandeur de χ_g en unité cgs
UF_4	13.10^{-6}
U_2F_9	8.10^{-6}
αUF_5 + traces U_2F_9	$5,7.10^{-6}$
βUF_5	5.10^{-6}
UF_x (élaboré à 58°C)	9.10^{-6}

Diverses remarques sont à faire :

1/ Avec le même appareillage utilisé, on devrait aboutir à des résultats plus précis, si l'on pouvait mesurer $H\frac{\delta H}{\delta x}$ avec plus de précision et si l'on avait pu effectuer sur chaque fluorure un plus grand nombre de mesures.

2/ En admettant que $\chi_g(UF_4) = 11.10^{-6}$ cgs et $\chi_g(UF_6) = 0,12.10^{-6}$ cgs, et en supposant que les fluorures intermédiaires sont constitués d'ions U^{IV} et d'ions U^{VI}, on aurait pour le fluorure U_4F_{17}, provenant de la réaction d'addition (13) :

$$\chi_g(U_4F_{17}) = \frac{1}{2550}\left[(7 \times 314 \times 11) + (352 \times 0,12)\right] \times 10^{-6}$$

$$\chi_g(U_4F_{17}) = 9,4 \times 10^{-6} \text{ cgs.}$$

De même, on aurait pour U_5F_{22} provenant de la réaction :

$$4\,UF_4 + UF_6 \longrightarrow U_5F_{22} \qquad (22)$$

$$\chi_g(U_5F_{22}) = 8,6.10^{-6} \text{ cgs.}$$

L'écart entre les valeurs $\chi_g(U_4F_{17})$ et $\chi_g(U_5F_{22})$ est donc faible, inférieur à la limite des erreurs qu'entraîne la précision actuelle de nos mesures.

A notre connaissance, aucun chiffre n'a été publié pour les valeurs de susceptibilité magnétique des fluorures intermédiaires d'uranium. Nos résultats ont l'intérêt de situer l'ordre de grandeur de ces valeurs. Obtenues avec plus de précision et mesurées à différentes températures, par exemple de - 198°C à 22°C, elles devraient nous permettre de tirer des conclusions intéressantes sur la structure ionique de ces fluorures intermédiaires d'uranium.

IV-5 - HYDROLYSE

Dans l'eau, les composés intermédiaires d'uranium s'hydrolysent et donnent du tétrafluorure d'uranium plus ou moins hydraté, de l'acide fluorhydrique, des ions uranyle et fluorure. Nous avons constaté que leur vitesse d'hydrolyse dépend de leur température de formation : plus celle-ci est élevée, plus celle-là est lente. Par exemple, s'il faut seulement quelques minutes pour qu'une centaine de milligrammes de produit élaboré au-dessous de 100°C se décomposent totalement à température ambiante, il faudra par contre une centaine d'heures pour obtenir dans les mêmes conditions une hydrolyse complète d'une même quantité d'ennéafluorure préparé à 200°C.

A l'air, les fluorures intermédiaires s'hydrolysent aussi pour donner simultanément du tétrafluorure et un ou plusieurs complexes UO_2F_2, xHF, yH_2O non encore définis chimiquement à l'heure actuelle, mais dont la présence est signalée par l'apparition de quelques raies supplémentaires à côté de celles du diagramme Debye-Scherrer du tétrafluorure.

IV-6 - ACTION SUR QUELQUES COMPOSES CHIMIQUES

Nous avons constaté qu'au contact de la soude concentrée ou diluée à 10 %, et à l'ébullition, l'ennéafluorure U_2F_9 n'est pas attaqué rapidement. Par contre, dès addition de quelques gouttes d'eau oxygénée à 120 volumes, la dissolution est totale, comme prévue.

Divers solvants, tels que le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone réagissent aussi avec l'ennéafluorure pour donner le tétrafluorure d'uranium. En outre le m-xylène, séché au préalable sur chlorure de calcium, dès la mise en contact avec le fluorure solide, devient légèrement rose, et son spectre infra-rouge possède alors un pic d'absorption vers 14,8μ, à côté des pics du spectre du solvant pur. De même, on observe un pic supplémentaire à 13,3μ dans le spectre infra-rouge du benzène anhydre obtenu après 15 jours de contact avec l'ennéafluorure. Dans ce cas néanmoins, le solvant reste incolore. Ces constatations sont résumées dans l'article de R. Caillat du "Nouveau Traité de Chimie Minérale" de P. Pascal, précédemment cité [18].

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE ET DU MÉCANISME DE LA RÉACTION DE FORMATION DES FLUORURES INTERMÉDIAIRES, A PARTIR DU TETRA, ET DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM

CHAPITRE V

V-1 - GENERALITES SUR LES REACTIONS DU TYPE $S_{1\ solide} + G_{gaz} \longrightarrow S_{2\ solide}$

V-1.1 - La réaction (7) appartient à la catégorie générale des réactions mettant en jeu plusieurs solides. A l'heure actuelle, si l'on possède des connaissances poussées sur l'état gazeux et sur celui des solutions diluées, par contre, on connaît peu l'état solide. L'établissement d'une théorie générale sur la cinétique réactionnelle, dans le sens où cela a pu être tenté pour les réactions en phase gazeuse, est le plus souvent impossible à envisager, quand on est en présence d'un système chimique comportant des corps solides. Parmi les raisons qui expliquent cette impossibilité, on peut citer [33] :

a) l'ignorance dans laquelle on se trouve en général, de la nature exacte de l'acte élémentaire qui joue,dans ce cas, le même rôle que la collision dans les réactions en milieu gazeux.

b) l'établissement immédiat et inévitable de gradients de concentration au voisinage des interfaces avec l'intervention au sein des phases contigües de phénomènes de diffusion qui viennent masquer le véritable mécanisme réactionnel.

c) la grande difficulté d'obtenir des résultats quantitativement reproductibles, par suite du rôle joué par des facteurs autres que les facteurs thermodynamiques classiques (température , pression, concentration). Citons, entre autres, la perfection de la cristallisation, l'orientation cristalline et tout ce qu'on range habituellement sous le vocable imprécis d'hérédité.

V-1.2 - D'une manière générale, on peut décomposer la réaction :

$$S_{1\ solide} + G_{gaz} \longrightarrow S_{2\ solide} \qquad (23)$$

en différents processus élémentaires, le plus lent étant celui qui détermine la cinétique de la transformation.

Processus 1 - transport du gaz G jusqu'à la surface des particules solides.

Processus 2 - Adsorption du gaz sur la surface du solide.

Processus 3 - Diffusion des réactifs ioniques à travers la couche du solide S_2 nouvellement formé , soit de l'extérieur vers l'intérieur, jusqu'à l'interface S_1 - S_2, soit en sens inverse, jusqu'à l'interface S_2 - G.

Processus 4 - Réaction des constituants ioniques du gaz avec ceux du solide S_1 restant.

Examinons en particulier les deux processus 1 et 3 concernant le transport de réactifs ioniques , dans le cas de notre étude entreprise avec un produit solide de départ S_1 sous forme de poudre :

Le processus de transport du gaz G jusqu'à la surface des grains du réactif solide S_1 (processus 1) fait intervenir le processus de diffusion du réactif gazeux dans la masse de poudre à travers les espaces intergranulaires, et celui de diffusion du gaz dans les pores qui peuvent éventuellement exister à la surface de chaque grain.

L'étude du premier processus de diffusion (dans les canaux intergranulaires) est difficile : le tassement de la poudre varie d'une expérience à l'autre, et pour une même expérience, il varie

d'un point à l'autre, de sorte que le coefficient de diffusion du gaz à travers les espaces intergranulaires n'a pas de valeur constante. Nous verrons plus loin (chap. VI) qu'il est possible, par choix de conditions expérimentales adéquates, d'arriver à éliminer, sinon totalement, au moins en majeure partie, ce facteur de "diffusion à travers les espaces intergranulaires".

L'étude du processus de diffusion du gaz, soit dans les pores initialement présents sur la surface des grains S_1, soit dans les crevasses formées lors de la constitution de la couche de produit S_2, est aussi très délicate.

L'examen de la poudre de tétrafluorure par microscopie électronique, ainsi que la faible valeur de la surface spécifique de ce composé, montrent qu'on peut raisonnablement le considérer comme formé de grains identiques, compacts, sans crevasses et sans pores. De même, on peut considérer que la réaction, se propageant de l'extérieur vers l'intérieur du grain, donne naissance à un produit également en couche compacte, sans pores et sans fissures (cf. VI-2.2.4). Le deuxième processus de diffusion (dans les pores) se trouve ainsi éliminé.

Le processus de diffusion des réactifs ioniques à travers la couche du solide S_2 nouvellement formé (processus 3) est celui que Jost [34] désigne par le nom de processus de vraie diffusion (true diffusion process). En général, la diffusion vraie est un processus très spécifique, dépendant de la solubilité et de la mobilité des molécules (ou atomes) de gaz dans le solide, alors que la diffusion à travers les capillaires est la même pour différents gaz, à moins que les molécules gazeuses soient de dimensions comparables à celles des capillaires. Une autre différence entre les deux processus de diffusion est la suivante : la diffusion vraie dépend beaucoup de la température, tandis que l'écoulement gazeux à travers les capillaires varie peu avec elle, en raison des variations en sens opposés de la viscosité et de la densité du gaz. Ce processus 3 n'existe pas aux tout premiers instants de la réaction, car la couche S_2 n'étant pas formée, le solide S_1 est directement en contact avec le gaz G. Au bout d'un certain temps, la couche S_2 étant formée, l'étape 3 exerce (ou n'exerce pas) son influence sur la vitesse de réaction mesurée suivant que la vitesse d'apport des réactifs à l'interface réactionnelle est (ou n'est pas) plus faible que celle des autres processus présents.

Les autres processus 2 et 4 font intervenir le mécanisme d'adsorption du gaz sur la surface du solide, ainsi que celui de la réaction elle-même.

V-1.3 - M. Prettre [35] a constaté "qu'il n'y a souvent aucune relation entre *la surface totale* et la *surface active* d'un catalyseur. Mais il n'en demeure pas moins qu'en règle générale, une surface totale *stable* et aussi élevée que possible est une condition nécessaire (quoique non suffisante) à une surface active satisfaisante". Cette remarque, concernant les catalyseurs solides, peut être appliquée ici : dans les premiers instants où le solide S_1 est directement en contact avec le gaz G, on peut penser que la vitesse de la réaction (vitesse initiale), autrement dit la vitesse de formation de germes de S_2 à la surface de S_1, est proportionnelle à la surface de S_1. Ainsi, cette vitesse initiale peut être d'autant plus grande que la surface spécifique du solide S_1 est plus élevée. Cependant d'après la remarque précédente selon laquelle l'activité catalytique n'est pas toujours fonction directe de la surface, il convient de noter que d'autres facteurs plus ou moins connus à l'heure actuelle, traduisant la notion "d'hétéréogénéité superficielle" des solides, peuvent eux-aussi influer sur cette vitesse initiale.

Ensuite, la couche de solide S_2 étant formée, il faut tenir compte alors de la vitesse du phénomène de transport de réactif jusqu'au milieu réactionnel, à travers la couche S_2. Le mécanisme réel de ce phénomène de diffusion est plus ou moins difficile à connaître de façon précise. Dans ce qui suit, pour des raisons de simplicité, nous appellerons ce processus "la diffusion des réactifs ioniques à travers la couche de solide S_2", étant bien entendu que cela ne préjuge pas des mécanismes réels de cette diffusion . En particulier, nous ne précisons pas si c'est une diffusion d'ions fluorure ou uranyle de l'interface Gaz-solide S_2 vers l'interface solide S_1- solide S_2 ou d'ions U^{IV} en sens contraire.

a) Si la vitesse de diffusion de réactifs ioniques à travers S_2 est plus rapide que celle de la réaction de transformation du solide S_1, il est logique de penser que la vitesse de transformation observée est, en chaque instant, proportionnelle à l'aire de S_1 restant. On a affaire à ce que V.Y. Labaton [36] appelle la loi de réaction à l'interface (interface-reaction).

b) Dans le cas contraire, la vitesse mesurée est celle du processus de diffusion signalée précédemment. Dans ce cas, on est en présence d'une réaction du type "réaction limitée par une diffusion dans le solide".

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré que le solide résultant S_2 forme une phase distincte de celle du solide S_1. Néanmoins, ce qui a été dit précédemment reste encore valable si la phase solide S_2 n'est plus distincte de S_1. C'est le cas où S_1 et S_2, qu'ils soient stables ou métastables, sont susceptibles d'exister dans un large domaine de compositions chimiques sans changement de phase.

V-2 - QUELQUES EQUATIONS MATHEMATIQUES UTILISEES DANS L'ETUDE CINETIQUE DE REACTION DU TYPE $S_{1\ solide} + G_{gaz} \longrightarrow S_{2\ solide}$ (23)

Il est connu qu'en matière de cinétique, il ne suffit pas de constater que la marche expérimentale d'une réaction est convenablement retrouvée en partant d'un certain mécanisme hypothétique pour conclure à la réalité de ce mécanisme : diverses équations issues de suppositions initiales très différentes, représentent souvent avec une égale exactitude les résultats expérimentaux. Nous allons exposer ici quelques-unes des équations qui traduisent les lois issues de divers mécanismes, à priori également plausibles, qu'on peut rencontrer au cours de l'étude d'une réaction du type (23). La confrontation de nos résultats expérimentaux avec ces lois pourrait nous renseigner alors sur la cinétique et, peut être, sur le (ou les) mécanisme possible de la réaction considérée, à condition que les données expérimentales ne vérifient qu'une seule de ces lois.

V-2.1 - REACTION NON LIMITEE PAR LA DIFFUSION DES REACTIFS IONIQUES DANS LE SOLIDE S_2 - LOI DE REACTION A L'INTERFACE.

Ce cas est celui des réactions lentes du gaz G sur le solide S_1.

Soit : ρ = la densité du solide S_1

r_o = le rayon d'une particule sphérique de S_1 à l'instant initial $t = 0$

r = le rayon à l'instant t.

m_o = la masse de la particule à l'instant initial

m = la masse à l'instant t

C = rapport $\dfrac{\text{nombre de moles de } S_1 \text{ ayant réagi à l'instant t}}{\text{nombre de moles de } S_1 \text{ de départ.}}$

En supposant que la vitesse de transformation v mesurée à chaque instant est proportionnelle à la surface du solide S_1 exposée au gaz, nous avons :

$$v = -\frac{dm}{dt} = K.\ 4\pi r^2 \qquad (24)$$

D'autre part :

$$C = \frac{m_o - m}{m_o} \qquad (25)$$

D'où :

$$\frac{d(1 - C)}{dt} = -\frac{3}{r_o \rho} K (1 - C)^{\frac{2}{3}} \qquad (26)$$

$$\frac{d(1 - C)}{dt} = A (1 - C)^{\frac{2}{3}} \qquad (27)$$

avec :

$$A = -\frac{3K}{r_o \rho}$$

et :

$$(1 - C)^{\frac{1}{3}} = \frac{A}{3} t + 1 \qquad (28)$$

A est la vitesse spécifique de la réaction, dont l'ordre est 2/3.

La loi cinétique d'ordre 2/3, du type (27), est établie la première fois par Mampel [37]. Comme l'a indiqué R. Goton [38], on peut aussi facilement le retrouver en supposant que la réaction progresse à une vitesse constante selon des couches sphériques concentriques, depuis la surface jusqu'au coeur du grain.

Ainsi, si la loi de réaction à l'interface sphérique est suivie, en traçant $(1 - C)^{1/3}$ en fonction du temps t, on devra obtenir une droite, de pente $\frac{A}{3} = -\frac{K}{r_o \rho}$.

V-2.2.- REACTION LIMITEE PAR LA DIFFUSION DES REACTIFS IONIQUES DANS LE SOLIDE S_2.

V.2.2.1 - Cas où le processus de diffusion est l'unique processus régulateur de la cinétique.

Dans ce cas, on aboutit à deux équations distinctes suivant que :

a) la phase solide S_2 n'est pas distincte de la phase S_1

b) la phase solide S_2 est distincte de la phase S_1

Cas a - la phase solide S_2 n'est pas distincte de la phase S_1

A l'intérieur de chaque grain solide, le long du rayon de la particule, un gradient de composition s'établit, sans amener l'apparition d'une nouvelle phase solide, séparée de l'ancienne par une interface. On aboutit à la loi cinétique suivante [39] :

$$C = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t n^2}{a^2}\right) \qquad (29)$$

où C = fraction de la réaction globale au temps t

D = coefficient de diffusion

n = nombre entier positif

a = rayon du grain sphérique.

Cas b - la phase solide S_2 est distincte de la phase solide S_1.

G. Valensi [40] a proposé l'équation suivante :

$$\frac{2 M_o \bar{D} H}{d_o a^2} t = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - C)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{\Delta - 1} [1 + (\Delta - 1) C]^{\frac{2}{3}} \qquad (30)$$

où M_o = masse moléculaire de S_1

d_o = densité de S_1

$\bar{D}$ = coefficient moyen de diffusion des réactifs ioniques à travers le solide S_2

H = différence des concentrations de G aux interfaces S_1 - G et S_1 - S_2

a = rayon à l'instant initial d'une des particules sphériques supposées identiques entre elles qui constituent la poudre S_1.

Δ = coefficient d'expansion, c'est-à-dire rapport entre le volume d'une quantité de S_2 formé sur celui de la quantité de S_1 qui lui a donné naissance.

V-2.2.2 - Cas où la diffusion n'est plus l'unique processus régulateur de la cinétique.

Rappelons que les équations (29) et (30) précédentes sont proposées pour le cas où parmi les différents processus de la réaction considérée, le processus de diffusion est le plus lent, la phase solide S_2 formée pouvant être la même ou, au contraire distincte de la phase solide S_1 de départ. Nous envisageons maintenant le cas où la diffusion n'est plus l'unique processus régulateur. G. Valensi [41], tenant compte des vitesses de réaction externe, de réaction interne et de diffusion, a proposé une équation générale pour des grains sphériques.

$$t = \frac{a}{V_o(\Delta - 1)k_A}\left\{[1 + (\Delta - 1)C]^{\frac{1}{3}} - 1\right\} + \frac{a}{V_o k_B}[1 - (1 - C)^{\frac{1}{3}}]$$
$$+ \frac{a^2}{2V_o k_D}\left\{\frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - C)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{\Delta - 1}[1 + (\Delta - 1)C]^{\frac{2}{3}}\right\} \quad (31)$$

où k_A, k_B, k_D = constantes que G. Valensi a désigné respectivement par constante de réaction externe, constante de réaction interne et constante de diffusion. Ce dernier est à ne pas confondre avec le coefficient de diffusion D de Fick.

$$V_o = \frac{M_o}{d_o}$$

Les autres paramètres gardent les mêmes significations que dans (30).

Nous remarquons que, quand la diffusion est seule régulatrice, nous avons $k_A = k_B = \infty$, et nous retrouvons l'équation (30) avec $k_D = \bar{D}H$.

°

° °

On peut obtenir une autre équation, en tenant compte, en plus du phénomène de diffusion, de la quantité du solide S_1 restant à tout instant t. Supposons que la vitesse observée de la réaction soit :

d'une part, directement proportionnelle à :

- la quantité de solide S_1 restant
- la perméabilité P de la couche de solide S_2 à travers laquelle les réactifs ioniques doivent diffuser,

d'autre part, inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de solide S_2.

Autrement dit, on a :

$$v = -\frac{d(1 - C)}{dt} = \frac{A(1 - C)P}{r_1 - r_2} \quad (32)$$

où r_1 = rayon de la particule S_1 à l'instant initial (t = 0),

r_2 = rayon de la particule S_1 à l'instant t,

$r_1 - r_2$ = épaisseur de la couche S_2 en supposant que la réaction ne donne pas lieu à une variation de volume de la particule solide.

Or $\frac{P}{r_1 - r_2}$ est approximativement proportionnel à $\frac{1}{2\sqrt{t}}$

D'où :

$$v = -\frac{d(1 - C)}{dt} = \frac{AB(1 - C)}{2\sqrt{t}} \quad (33)$$

En intégrant avec la condition limite C = 0 pour t = 0, nous avons :

$$L(1 - C) = -AB\sqrt{t} = K\sqrt{t} \quad (34)$$

Cette loi est valable pour toute diffusion, quelle que soit la nature.

R.E. De Marco et collaborateurs [42] ont établi cette équation. En outre, ils ont remarqué que la surface spécifique du solide S_1 utilisé doit intervenir dans la valeur de la vitesse mesurée, par l'intermédiaire du facteur A, qui sera fonction, entre autres, de la surface spécifique de S_1.

Si la loi cinétique (34) est suivie, en traçant la courbe $\log_{10}(1 - C)$ en fonction de $\sqrt{t}$, nous aurons une droite de pente K' = 0,43429 K.

K est la constante de vitesse observée. Dans cette constante figurent, entre autres facteurs non connus à l'heure actuelle, la vitesse spécifique et le coefficient de diffusion D.

CHAPITRE VI

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS

VI-1 - INTERETS DE L'ETUDE - APPAREILLAGE UTILISE

Nous avons appliqué les notions théoriques précédentes (cf. chap. V) à l'étude de la cinétique d'une réaction S_1 (solide) + G (gaz) $\longrightarrow$ S_2 (solide) (23) particulière, celle de l'hexafluorure gazeux, d'une part sur le tétrafluorure d'uranium, selon (7), et d'autre part, sur l'un des fluorures intermédiaires selon (12). A notre connaissance, peu de publications sont faites sur ce sujet. D'après P. Agron et collaborateurs [3], cette cinétique est probablement déterminée par la vitesse de diffusion des réactifs ioniques dans le solide nouvellement formé. Plus récemment, V. Y. Labaton [9] constate que la cinétique de la réaction (7) est, dans la plupart des cas, rendue complexe par la formation par étapes des produits finaux. Il mentionne que la réaction considérée n'appartient ni au type du premier ordre, ni à celui d'interface et n'a pas d'ordre simple par rapport au tétrafluorure solide de départ. En outre, cet auteur souligne l'importance des données cinétiques de la réaction (7), données qui interviennent dans la réaction d'échange isotopique entre le tétra et l'hexafluorure d'uranium [43] et dans la réduction d'un fluorure intermédiaire par l'acide chlorhydrique [44]. A notre avis, elles interviennent aussi dans d'autres réactions industrielles extrêmement importantes telles que la fabrication d'hexafluorure en partant de l'action du fluor ou du trifluorure de chlore ClF_3 sur le tétrafluorure d'uranium, la réduction d'hexa en tétrafluorure UF_4 par l'hydrogène, l'élimination des traces d'hexafluorure contenu dans un courant gazeux par fixation sur le tétrafluorure solide. Enfin, il est à prévoir que la cinétique de corrosion des métaux ou d'autres matériaux par l'hexafluorure est aussi reliée, dans une certaine mesure, à celle des réactions (7) et (12) considérées.

VI-1.1 - DIFFICULTES TECHNIQUES.

La cinétique des réactions (7) et (12) est difficile à établir à cause de la très grande activité chimique de l'hexafluorure : en effet, il est connu que ce gaz réagit sur la plupart des matériaux même à 25°C. En outre, l'hexafluorure et les fluorures intermédiaires, surtout ceux qui sont obtenus à des températures inférieures à 100-150°C, sont très hygroscopiques et hydrolysables selon les réactions (13 bis) et :

$$\frac{2}{x-4}\,UF_x + 2\,H_2O \longrightarrow \frac{6-x}{x-4}\,UF_4 + UO_2F_2 + 4\,HF \qquad (35)$$

Il faut donc les manipuler dans des appareils étanches, préalablement mis sous vide.

Habituellement, on suit l'évolution d'une réaction du type (23) par mesure en fonction du temps soit de la pression gazeuse dans l'enceinte réactionnelle fermée, soit du gain de poids du solide S_1 de départ. La première méthode de mesure nécessite les manomètres et les appareillages spécialement conçus pour résister à la corrosion par l'hexafluorure. Le verre, même très propre et très déshydraté, peut décomposer indirectement le réactif gazeux. En effet, l'acide fluorhydrique, soit provenant de (13 bis) et (35), soit existant dès le départ dans l'hexafluorure comme impureté, réagit sur la silice SiO_2 selon :

$$SiO_2 + 4\,HF \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2\,H_2O \qquad (36)$$

L'eau libérée décomposera alors le gaz UF_6 selon (13 bis), régénérant l'acide fluorhydrique qui

de nouveau réagit selon (36) sur la silice, et le cycle recommence. Par ailleurs, aucun des métaux courants ne peut résister entièrement à la corrosion de l'hexafluorure. Celle-ci est donc une cause d'erreur non négligeable dans la mesure de la pression gazeuse dans l'enceinte réactionnelle et la rend inapte à traduire de façon précise l'évolution de la réaction.

La mesure du gain de poids du solide S_1 de départ, en fonction du temps, est rendue possible grâce à l'emploi d'une balance de Mac Bain en verre. Nous précisons ultérieurement quelques précautions expérimentales à prendre pour éviter que le fluorure d'uranyle, provenant de (13 bis) ne se dépose en trop grande quantité sur le ressort de la balance et fausse ainsi les mesures.

VI-1.2 - APPAREILLAGE UTILISE.

La balance de Mac Bain se compose essentiellement d'un ressort de quartz, suspendu à l'intérieur d'une colonne en verre de 40 mm de diamètre. A ce ressort est fixée une nacelle en or, de forme carrée, d'environ 1 cm de côté. Pour éliminer l'effet de diffusion du gaz à travers les espaces intergranulaires signalé plus haut (cf. chap. V), nous répartissons le tétrafluorure solide dans cette nacelle, en couche mince, la plus uniforme possible. Les ressorts de quartz utilisés ont des sensibilités d'environ 1 mm par mg. Leurs allongements sont mesurés au moyen d'un cathétomètre au 1/50 mm. Au cours de ce travail, les expériences étant réalisées avec une pression constante d'hexafluorure d'uranium égale à 17,7 mm de mercure, nous avons laissé la colonne de verre de la balance de Mac Bain à 20°C. Si l'on décidait de travailler avec des pressions de gaz supérieures à celle de l'équilibre $UF_{6\ gaz}$ - $UF_{6\ solide}$ à cette température, il serait évidemment nécessaire de chauffer toute la balance pour éviter une condensation sur les parties froides.

La partie inférieure de la balance, zone dans laquelle se déplace la nacelle, est maintenue à température désirée; à moins d'un degré près, par l'emploi d'un bain d'eau ou d'huile chauffé électriquement. Un thermomètre fixé à l'intérieur de la balance, à la hauteur de la nacelle d'or, permet de constater qu'en tout instant la température au voisinage immédiat de la nacelle est la même que celle du bain, à moins de 0°5 près.

VI-1.3 - PRECAUTIONS EXPERIMENTALES A PRENDRE POUR EVITER LES ERREURS DUES A LA DECOMPOSITION D'HEXAFLUORURE.

Nous avons signalé qu'il faut prendre un certain nombre de précautions expérimentales pour mener avec succès l'étude cinétique des réactions (7) et (12) au moyen de la balance de Mac Bain. En effet, si le ressort ne change pas de sensibilité en cours de manipulation, par contre, un dépôt de poudre blanchâtre ("voile blanc") variable d'un essai à un autre, se dépose sur la nacelle et sur le ressort. Quand on a réalisé un bon vide (d'environ 5.10^{-5} mm) dans un appareil bien étanche et bien dégazé à chaud, ce dépôt ne se produit pas immédiatement : on ne l'observe qu'après au moins 48 heures de séjour de l'hexafluorure dans la balance.

Ce laps de temps peut être rallongé si, en outre, on prend soin d'éliminer l'acide fluorhydrique présent dans l'hexafluorure avant d'introduire ce dernier dans la balance, et aussi si l'on met ces balances dans l'obscurité (cf. Appendice I). Le délai de 48 heures ou plus s'écoulant depuis le début de l'essai jusqu'au moment de la formation du "voile blanc", rend possible l'étude cinétique de la réaction (7) qui est assez rapide dès 25°C. Par contre, la réaction (12) est trop lente dans la zone de 50°C à 100°C pour que son évolution puisse être suivie entre des limites acceptables par la balance de Mac Bain. Nous verrons, dans ce qui suit, que pour cette dernière réaction, la méthode de pesées discontinues du récipient réactionnel métallique peut être utilisée avec profit, sous certaines conditions.

VI-1.4 - PRECISION DE LA MESURE.

La cinétique de (7) est étudiée par mesure, en fonction du temps, de l'augmentation de poids du tétrafluorure d'uranium solide, exposé à l'hexafluorure. Le cathétomètre utilisé pour évaluer l'élongation du ressort de quartz de la balance est au 1/50 mm. Nous estimons que cette élongation est appréciée au 1/10 de mm près. Comme nous partons généralement d'un poids de solide d'environ 50 mg (valeur à la fois compatible avec une prise de poids mesurable et avec une épaisseur de couche de poudre suffisamment faible dans la nacelle), et comme la sensibilité du ressort utilisé est de l'ordre du mg par mm, on voit que le gain de poids est mesuré à 1/10 mg près, soit à 0,2 % près du poids du solide de départ.

VI-1.5 - EXPERIENCE TYPE.

Le ressort de quartz étant calibré, nous pesons une quantité de tétrafluorure d'uranium déshydraté, au 1/10 de mg près; nous la mettons dans une nacelle en or. Cette dernière est ensuite suspendue au ressort, et la balance est mise sous vide. Le dégazage terminé, nous portons l'échantillon à la température désirée. Nous introduisons dans la balance, sous 17,7 mm de mercure, l'hexafluorure débarrassé au préalable de l'acide fluorhydrique. Nous suivons le changement de poids du contenu de la nacelle, au cours du temps, par visées et lectures au cathétomètre, à intervalles réguliers. Dès que le dépôt de poudre blanchâtre est visible sur le ressort et la nacelle, nous arrêtons l'essai. Nous condensons alors l'hexafluorure résiduel à l'azote liquide et nous réalisons un pompage sous vide, dans l'enceinte de la balance, l'échantillon étant ramené en même temps à la température ambiante.

A partir du gain de poids mesuré à différents instants, nous calculons ΔP %, gain de poids pour 100 g de tétrafluorure de départ et C, rapport entre le nombre de moles de tétrafluorure ayant réagi à l'instant t et celui de départ. Nous utilisons alors ces données pour entreprendre l'étude cinétique, à l'aide des équations citées précédemment (cf. chap. V).

VI-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

VI-2.1 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION : $UF_6 + \frac{6-x}{x-4} UF_4 \longrightarrow \frac{2}{x-4} UF_x$ (7) A DIFFERENTES TEMPERATURES.

L'étude cinétique est entreprise de 26° à 90°C. La figure 9 représente les gains de poids ΔP % en fonction du temps, pour diverses températures.

Différentes remarques sont à faire sur l'allure de ces courbes :

a) dans les premiers instants, le gain de poids ΔP % croît très rapidement, en fonction du temps. Il semble donc, d'après l'allure de ces courbes, qu'on soit en présence d'une réaction en surface, suivie d'un ralentissement dû à l'intervention d'un phénomène de diffusion;

b) ayant opéré avec une même pression de gaz et un même lot de solide de surface spécifique constante, nous pouvons nous attendre à ce que, dans les premiers instants, le gain de poids ΔP % soit d'autant plus important que la température de l'essai est plus élevée. En fait, dans certaines expériences c'est le contraire qui se produit : la notion d'hétérogénéité superficielle précédemment mentionnée (cf. chap. V-1.3) peut constituer l'une des explications possibles de cette anomalie. Nous pouvons aussi penser que dans les premiers instants, il existe des grains de tétrafluorure qui ne sont pas encore en contact avec le gaz, bien qu'on n'opère qu'avec une faible quantité de solide. En effet, un calcul rapide montre qu'il faut empiler environ 240 couches de grains sphériques de tétrafluorure, de rayon $2,25.10^{-5}$ cm, de densité 7, sur une superficie de 1 cm^2, pour mettre en œuvre un poids de 50 mg. L'évolution de la réaction ne devient normale qu'après quelques minutes de contact gaz-solide, et en tout cas, avant que le phénomène de diffusion dans le solide exerce une influence prédominante.

Ce fait ajouté à la difficulté de mesurer avec précision les vitesses initiales très rapides de la réaction, nous décide à porter principalement notre attention sur le phénomène de diffusion vraie qui prédomine sur celui de réaction en surface pendant tous les instants ultérieurs, après formation d'une couche superficielle de fluorure intermédiaire.

VI-2.2 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION $4UF_4 + UF_6 \longrightarrow U_5F_{22}$ (22).

L'étude cinétique est entreprise à 26°, 30°, 36°, 40°, 46°C sous une même pression constante de 17,7 mm de mercure d'hexafluorure.

VI-2.2.1 - Vérification de la loi de réaction à l'interface.

Rappelons que cette loi est exprimée par l'équation :

$$(1 - C)^{1/3} = 1 + \frac{A}{3} t \qquad (28)$$

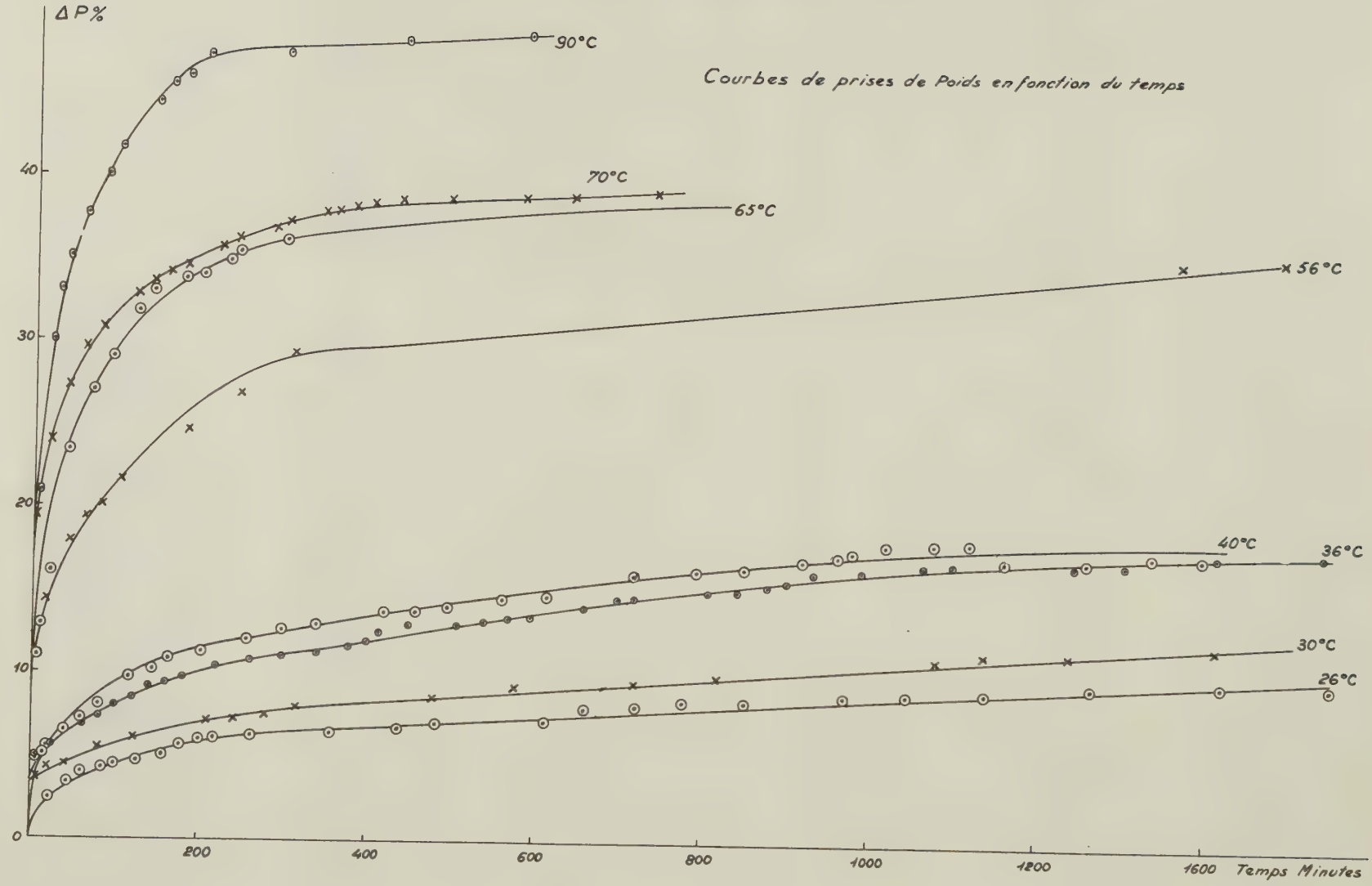

ΔP%
Courbes de prises de Poids en fonction du temps
90°C
70°C
65°C
56°C
40°C
36°C
30°C
26°C
0
10
20
30
40
200
400
600
800
1000
1200
1600
Temps Minutes

Figure 9

avec $$A = -\frac{3K}{r_o \rho}$$

La figure 10 représente les courbes $(1 - C)^{1/3}$ en fonction du temps, pour un même tétrafluorure, et à différentes températures.

Nous constatons qu'on n'a pas affaire à des droites. La relation (28) n'est pas vérifiée, et la loi de réaction à l'interface n'est pas suivie. Par contre, obéissent à cette loi les réactions du type : Gaz + Solide $\longrightarrow$ Gaz telle que : $UF_4 + F_2 \longrightarrow UF_6$, selon V. Y. Labaton [45], ou les réactions du type : Solide $S_1 \longrightarrow$ Solide S_2 + Gaz G dans lesquelles le phénomène de diffusion n'est pas le processus le plus lent, comme la déshydratation de la boehmite, selon R. Goton [38].

VI-2.2.2 - Vérification de la loi cinétique d'une réaction limitée par la diffusion exprimée par l'équation $L(1 - C) = K\sqrt{t}$ (34).

La figure 11 représente $\log_{10}(1 - C)$ en fonction de la racine carrée du temps, à différentes températures. Les points représentatifs se placent bien sur des droites qui, cependant, ne passent pas par le point ($\sqrt{t} = 0,1$ - $C = 1$). La réaction (22) considérée suit donc la loi proposée, sauf dans les premiers instants.

Si K' représente la pente d'une de ces droites correspondant à la température T de l'expérience, la constante de vitesse observée K à cette température est égale à : $K = \frac{K'}{0,43429}$.

Le tableau suivant rassemble les valeurs de K' déterminées par la méthode des moindres carrés.

Tableau XVII

Valeur de la constante de vitesse observée K

T°C	T°K	$10^3/T$	$10^3 \times K'$ $min^{-1/2}$	10^3 K $min^{-1/2}$
26°	299	3,344	-(4,32 ± 0,15)	- 9,947
30°	303	3,300	-(5,02 ± 0,21)	-11,559
36°	309	3,236	-(9,72 ± 0,08)	-22,381
40°	313	3,195	-(10,47 ± 0,39)	-24,108
46°	319	3,134	-(18,88 ± 0,6)	-43,473

Variation de la constante de vitesse K avec la température.

En traçant $\log_{10}K$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous obtenons une droite (figure 12), conformément à l'équation : $K = K_o e^{-\frac{E}{RT}}$ (37).

Par la méthode des moindres carrés, nous avons déterminé K_o et E, et nous obtenons :

$$\begin{cases} K_o = -(1,88 \pm 0,22).10^8 \ min^{-1/2} \\ E = (14,1 \pm 1,4) \ K \ cal/mole. \end{cases}$$

(37) s'écrit donc :

$$K = -(1,88 \pm 0,22).10^8 \exp - \frac{(14\,100 \pm 1\,400) \ cal.mole^{-1}}{RT} \ min^{-1/2} \qquad (38)$$

VI-2.2.3 - Vérification de la loi cinétique d'une réaction limitée par la diffusion, exprimée par l'équation $C = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D t n^2}{a^2}\right]$ (29).

La figure 13 représente la courbe théorique, tracée à partir des différentes valeurs de C correspondant à celles de $\frac{\pi^2 D t}{a^2}$ (tableau XVIII).

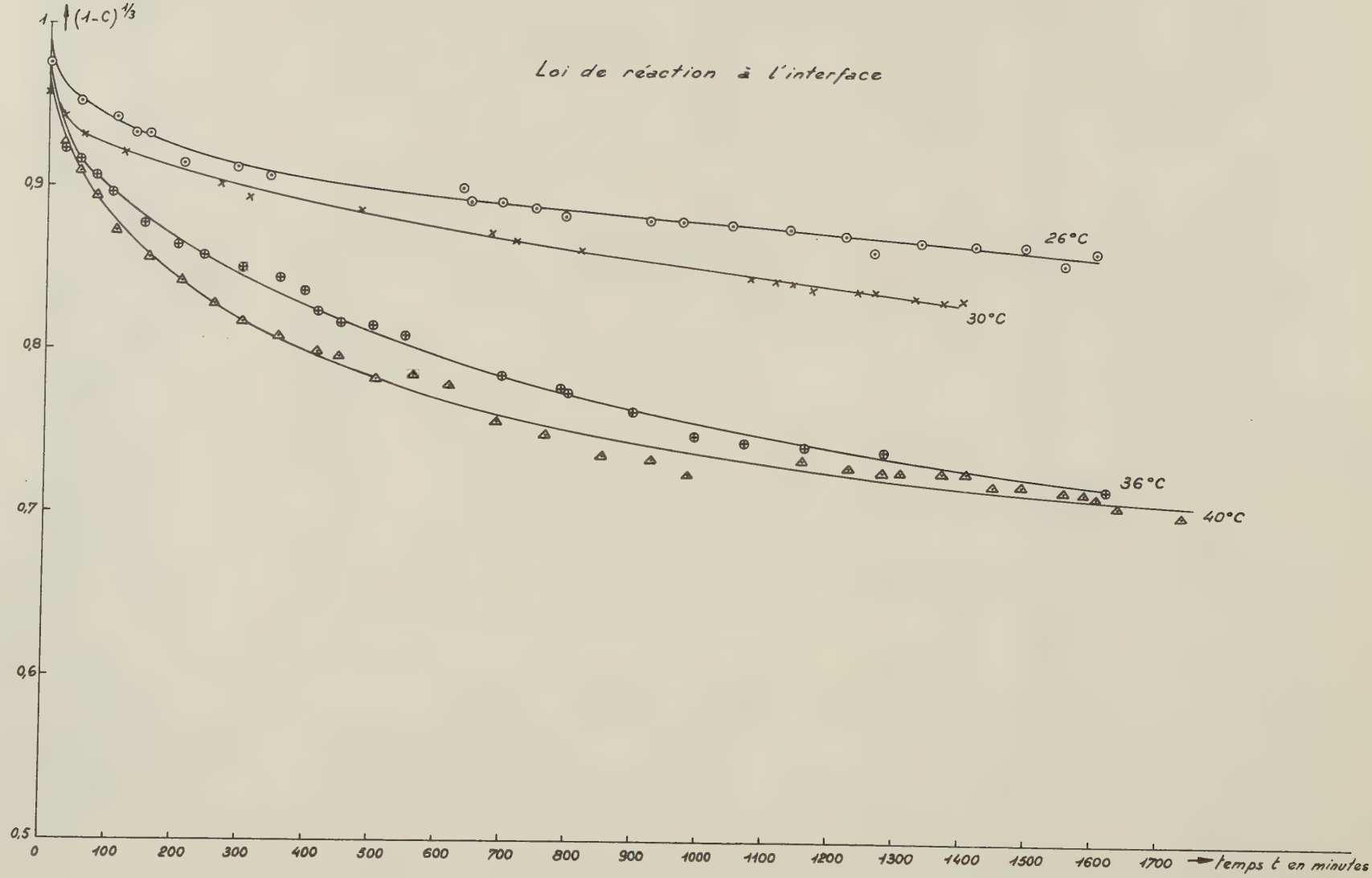

Loi de réaction à l'interface
(1-C)^1/3
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
temps t en minutes
26°C
30°C
36°C
40°C

Figure 10

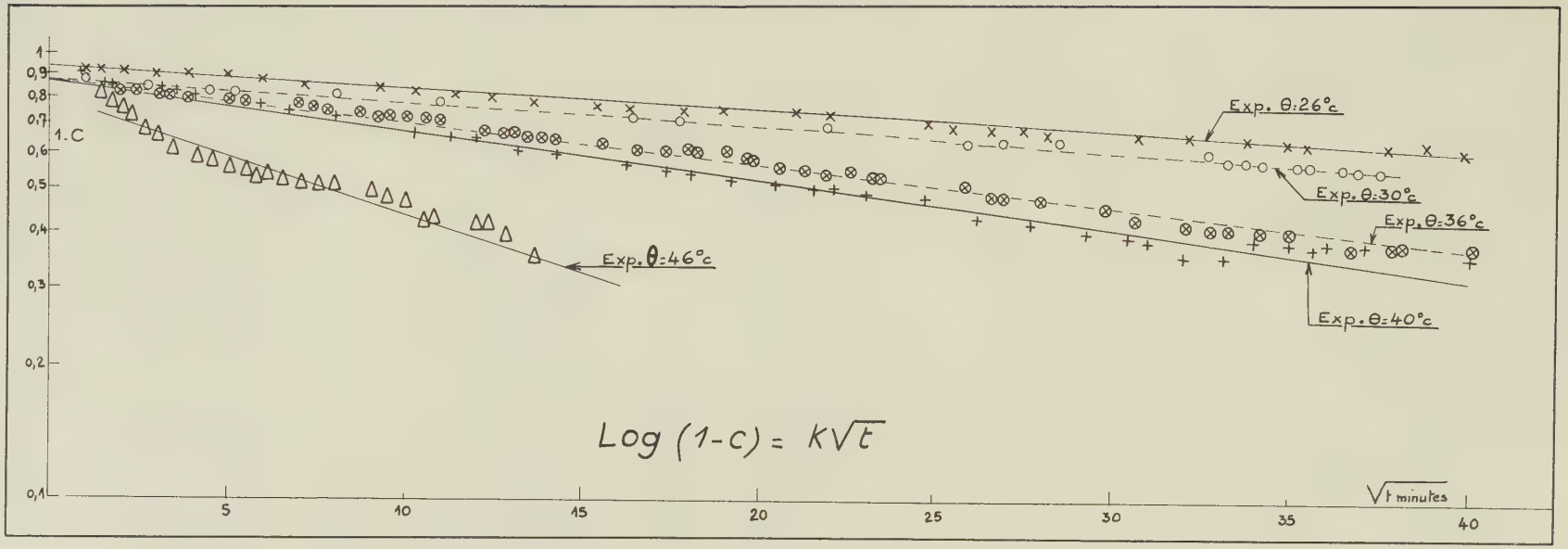

1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
1-C
Exp. θ:26°c
Exp. θ:30°c
Exp. θ:36°c
Exp. θ:40°c
Exp. θ:46°c
Log (1-c) = K√t
√t minutes
5
10
15
20
25
30
35
40

Figure 11

Tableau XVIII[1]

Valeurs de C en fonction de $\frac{\pi^2 D t}{a^2}$

$\frac{\pi^2 D t}{a^2}$	C	$\frac{\pi^2 D t}{a^2}$	C	$\frac{\pi^2 D t}{a^2}$	C
0,1	0,310346	1,3	0,833482	2,5	0,950091
0,2	0,421090	1,4	0,849525	2,6	0,954842
0,3	0,498994	1,5	0,863976	2,7	0,959141
0,4	0,559900	1,6	0,877009	2,8	0,963030
0,5	0,609942	1,7	0,888772	2,9	0,966548
0,6	0,652267	1,8	0,899397	3,0	0,969732
0,7	0,688746	1,9	0,908997	3,1	0,972613
0,8	0,720595	2,0	0,917675	3,2	0,975219
0,9	0,748662	2,1	0,925521	3,3	0,977577
1,0	0,773564	2,2	0,932617	3,4	0,979711
1,1	0,795769	2,3	0,939035	3,5	0,981642
1,2	0,815644	2,4	0,944840		

Cette courbe théorique est utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion D à différentes températures, et à partir des résultats expérimentaux de la façon suivante : nous choisissons deux valeurs de C, entre 0,1 et 0,5 (zone où l'influence du phénomène de diffusion est certainement prédominante). Nous faisons coïncider les deux points expérimentaux avec les deux points de même ordonnée de la courbe théorique. Nous fixons ainsi l'échelle de temps. Nous terminons alors le tracé de la courbe expérimentale $C = f(t)$ qui, en général coïncide assez bien avec la courbe théorique $C = f\left(\frac{\pi^2 D t}{a^2}\right)$, sauf au début de la réaction, où le processus de diffusion des réactifs ioniques dans le solide S_2 n'est pas celui qui limite la réaction, la couche S_2 n'étant pas encore suffisamment épaisse.

En outre, comme l'ont noté S. Aronson, R.B. Roof, Jr. et J. Belle [46], il est expérimentalement très difficile de réaliser une poudre composée de particules rigoureusement sphériques et identiques, configuration admise pour le tétrafluorure. Au début de la réaction, à cause de leur surface rugueuse, les particules solides se comportent encore moins comme des sphères identiques.

Les coefficients de diffusion D, obtenus avec l'hypothèse de grains de tétrafluorure de départ sphériques, de rayon égal à $2,25.10^{-5}$ cm, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau XIX

Coefficients de diffusion D à différentes températures

t°C	T°K	$\frac{10^5}{T}$	$10^{16} \times D\ cm^2\ sec^{-1}$
26	299	3,344	0,85
30	303	3,300	1,5
36	309	3,236	6
40	313	3,195	9,6
46	319	3,134	18,1

---

(1) Nous tenons à exprimer nos remerciements à Mademoiselle Bouscatie et à Monsieur Lago, du service de Physique Mathématique, du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, pour le calcul de ces valeurs.

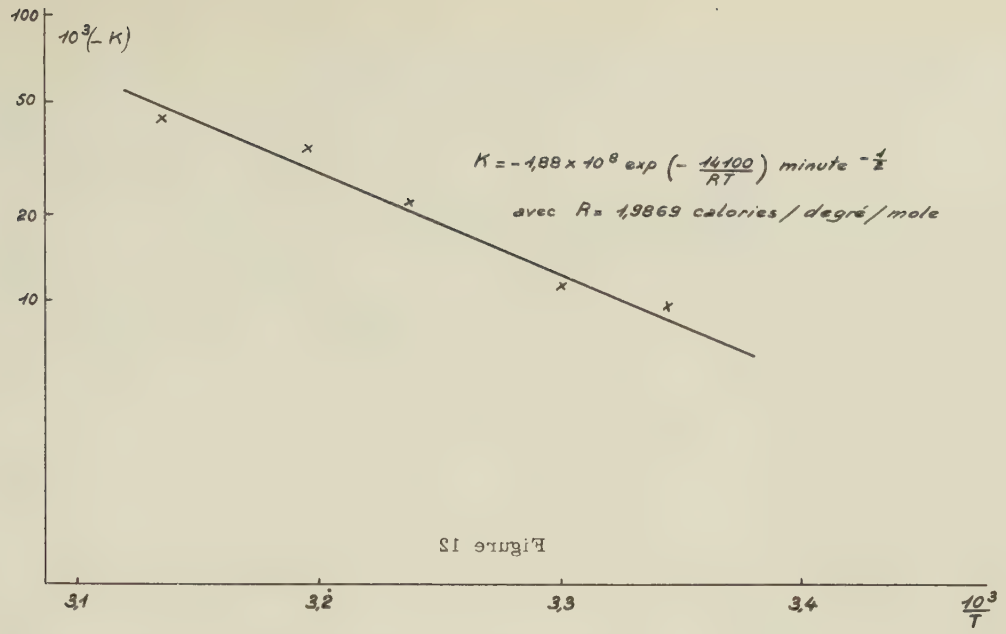


Figure 13

Variation du coefficient de diffusion D avec la température.

En traçant $\log_{10} D$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous obtenons une droite (figure 14), conformément à l'équation :

$$D = D_o \exp [- E_D/RT] \qquad (39)$$

Par la méthode des moindres carrés, nous avons déterminé D_o et E_D, et nous obtenons :

$$E_D = (30,173 \pm 5,624) \text{ Kcal.mole}$$
$$D_o = (1,1534 \pm 0,5066).10^6 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

(39) s'écrit donc :

$$D = (1,16 \pm 0,51)\, 10^6 \exp\left[-\frac{(30.200 \pm 5.700) \text{ cal. mole}^{-1}}{RT}\right] \text{cm}^2.\text{sec}^{-1}.$$

La diffusion se fait donc avec une énergie d'activation de diffusion égale à environ (30,2 ± 5,7) kilocalories/mole et avec un facteur de fréquence D_o égale à $(1,16 \pm 0,51)\, 10^6 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

Rappelons que c'est par cette méthode que J. Belle et collaborateurs [46] ont étudié la cinétique de l'oxydation du bioxyde d'uranium. Ils ont trouvé pour la réaction $UO_2 \longrightarrow UO_{2,34 \pm 0,03}$ une énergie d'activation de (26,3 ± 1,5)Kcal/mole en accord avec celle donnée par Alberman et Anderson [47] (27 Kcal/mole) et par Perio [48] (25 à 30 Kcal/mole).

VI-2.2.4 - Vérification de la loi cinétique d'une réaction limitée par la diffusion, exprimée par l'équation (30).

Cette équation s'écrit :

$$\frac{2 M_o \bar{D} H}{d_o a^2} t = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - C)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{\Delta - 1}\left[1 + (\Delta - 1)C\right]^{\frac{2}{3}} = f(C) \qquad (30)$$

Elle est obtenue en admettant que la phase solide S_2 formée soit distincte de la phase solide S_1 de départ, et en supposant que seul le phénomène de diffusion soit le processus le plus lent, c'est-à-dire que les vitesses de réaction à la surface externe, et à l'interface S_1 - S_2 soient très supérieures à celles de diffusion de réactifs ioniques à travers la couche S_2. Si cette loi cinétique était vérifiée, en portant f(C) en ordonnée et le temps t en abscisse, on devrait avoir une droite de pente $p = \frac{2 M_o \bar{D} H}{d_o a^2}$. La quantité $\bar{D}H$ est alors calculée à partir de p, M_o, d_o et a.

L'équation (30) fait intervenir le coefficient d'expansion Δ, c'est-à-dire le rapport entre le volume d'une quantité de fluorure formé U_5F_{22} et celui de la quantité de tétrafluorure de départ qui lui a donné naissance. Ainsi :

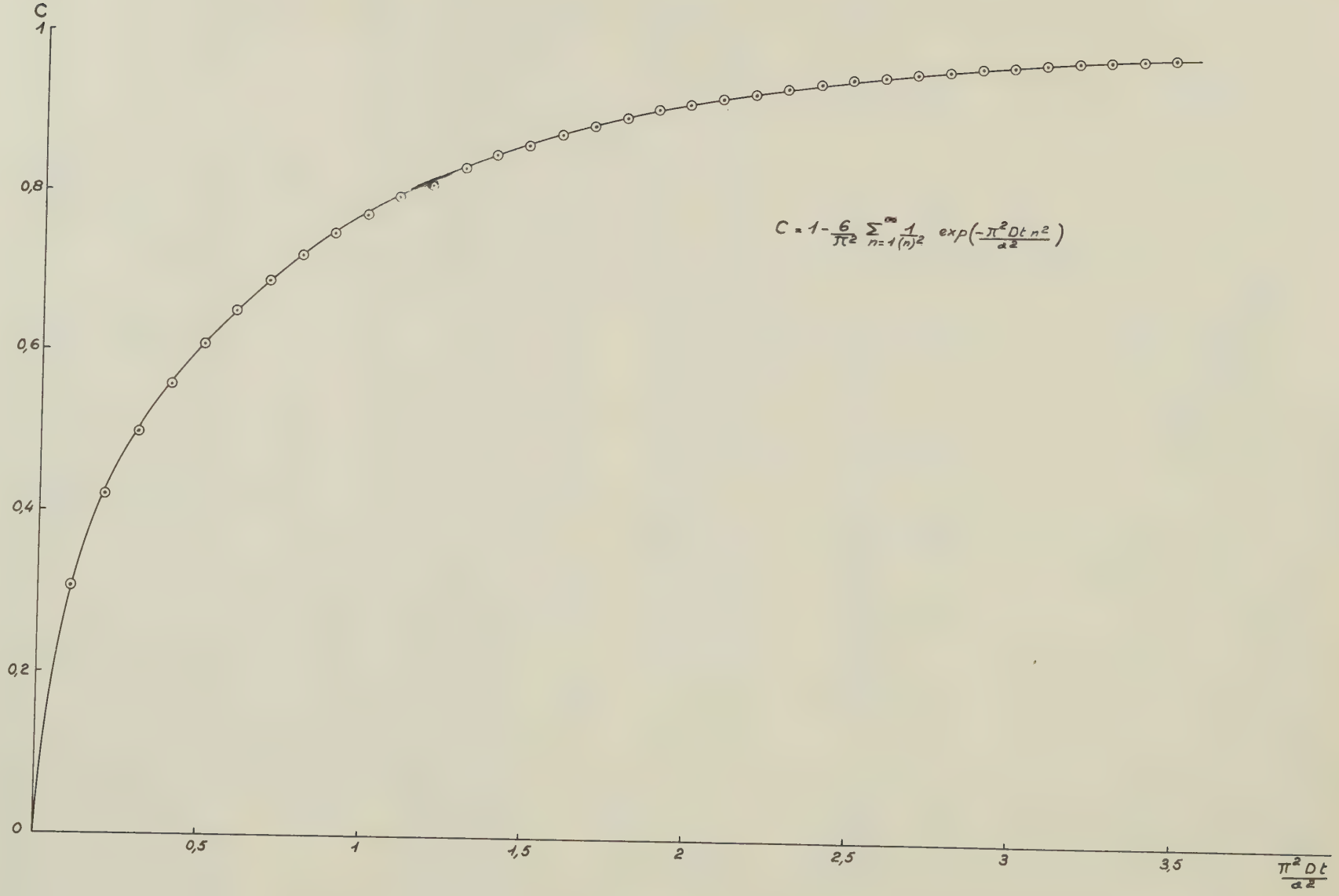

C
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
$\frac{\pi^2 Dt}{a^2}$
$C = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt\, n^2}{a^2}\right)$

Figure 13

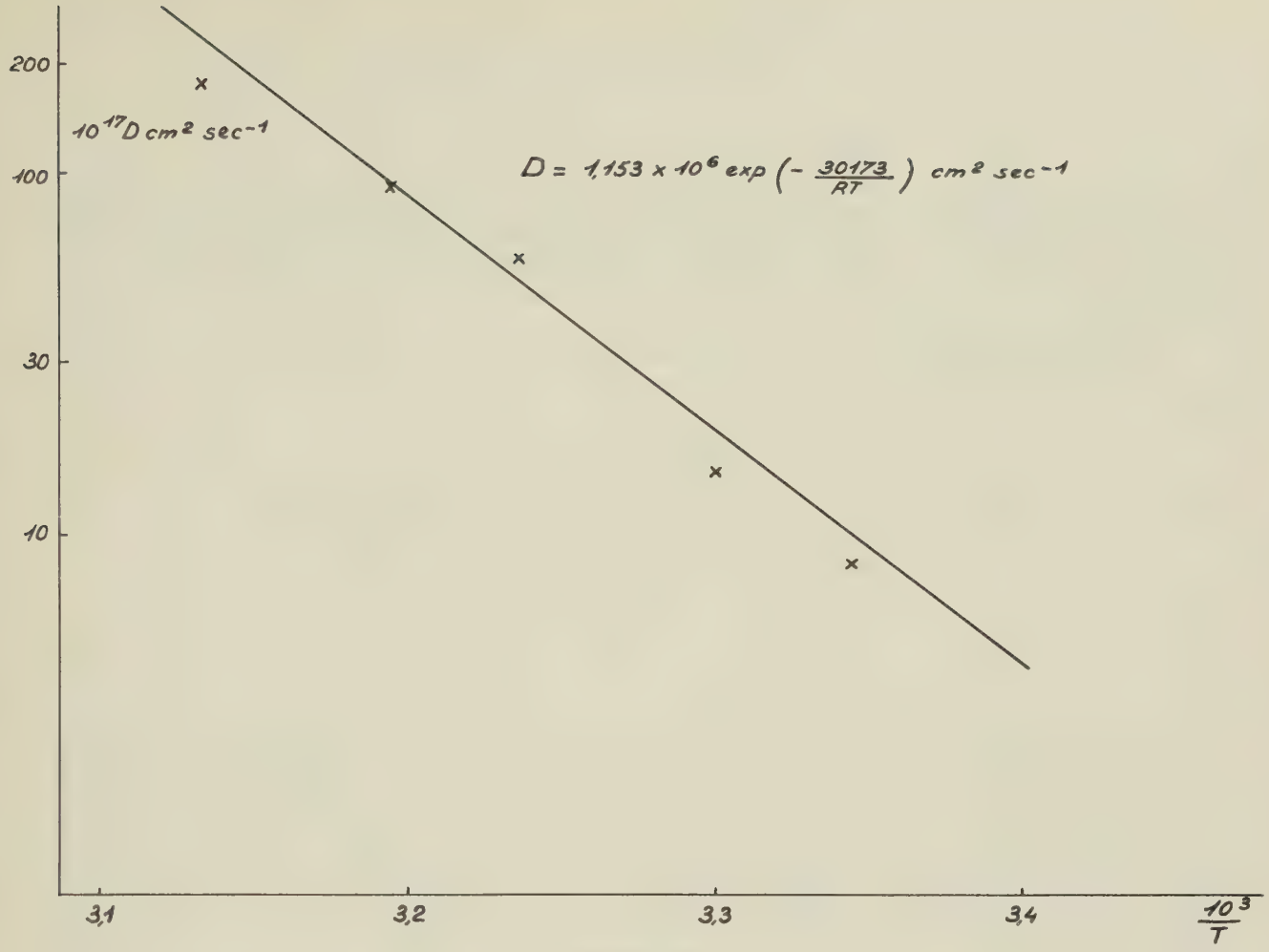


Figure 14

$$\Delta = \frac{M_{U_5F_{22}}}{d_{U_5F_{22}}} \Big/ 4\,\frac{M_{UF_4}}{d_{UF_4}} \tag{40}$$

où M désigne la masse moléculaire et d, la densité. Nous avons déterminé par la méthode à l'hélium la densité du fluorure d'uranium provenant de la réaction (22), et nous avons trouvé $d_{U_5F_{22}} = 6,5\ g/cm^3$.

Ainsi :

$$\Delta = 1,32$$

Il est intéressant de rapprocher ce coefficient Δ du rapport φ de Pilling et Bedworth.

$$\varphi = \frac{\text{volume de l'oxyde formé}}{\text{volume du métal qui lui a donné naissance}} . \tag{41}$$

Rappelons que selon la règle de Pilling et Bedworth [49] dans l'oxydation des métaux à température constante, la structure de l'oxyde non volatil formé ainsi que la cinétique de l'oxydation sont déterminées par ce rapport φ. Si φ est plus grand que 1, on peut déduire qu'il peut se former à la surface du métal une couche d'oxyde parfaitement continue. Le phénomène d'oxydation, gouverné par la diffusion, est alors représenté par une courbe parabolique. Dans notre cas, $\Delta = 1,32 > 1$ constitue donc une raison supplémentaire susceptible de justifier l'une de nos hypothèses de départ, à savoir que la réaction, se propageant de l'extérieur vers l'intérieur du grain, donne naissance à un produit en couche compacte sans pores et sans fissures (cf. chap. V-1.2).

La figure 15 représente les grandeurs

$$y = f(C) = \frac{1,32}{0,32} - (1 - C)^{2/3} + (1 + 0,32)^{2/3} \frac{1}{0,32}$$

en fonction du temps, et à différentes températures.

Nous voyons qu'à partir d'un certain temps, les points représentatifs se placent sensiblement sur des droites. L'équation (30) est donc assez bien vérifiée, et le processus de diffusion peut être considéré comme le seul processus régulateur de la cinétique de la réaction. Ceci est d'autant plus vrai que les vitesses de réaction externe, et de réaction interne sont grandes devant la vitesse de diffusion : suivant la méthode préconisée par G. Valensi [41], nous avons trouvé que l'équation (31) n'est pas vérifiée.

Le tableau XX suivant résume les valeurs des pentes p de ces droites, ainsi que les quantités $\bar{D}.H.$, correspondant aux différentes températures.

Tableau XX

t°C	T°K	pente p sec^{-1}	$\bar{D}.H$ moles $cm^{-1} sec^{-1}$
26	299	$1,87.10^{-7}$	$0,995.10^{-18}$
30	303	$2,73.10^{-7}$	$1,47 .10^{-18}$
36	309	$7,40.10^{-7}$	$3,96 .10^{-18}$
40	313	$11,10.10^{-7}$	$5,95 .10^{-18}$

Si nous admettons que $\bar{D}$ est égal à D déterminée à partir de l'équation (29), nous pourrons accéder à la valeur de H. Cela revient à considérer que le coefficient de diffusion moyen $\bar{D}$ de (ou des) l'entité diffusante, dans le cas de formation d'une phase solide S_2 distincte de la phase solide S_1, est égal au coefficient de diffusion D relatif au cas où les deux solides S_1 et S_2 forment une seule phase (c'est-à-dire au cas où à l'intérieur de chaque grain, le long du rayon de la particule solide, s'établit un gradient de composition, sans amener l'apparition d'une nouvelle phase solide, séparée de l'ancienne par une interface). D'autre part, il est logique de penser que la concentration du gaz à l'interface S_2 - S_1 est nulle, étant donné que la vitesse de réaction à cette interface est rapide. Alors H représenterait la concentration du gaz à l'interface Gaz G - Solide S_1. Dans une certaine mesure, elle peut être considérée comme étant la solubilité du gaz G dans le solide S_1.

Le tableau XXI suivant résume les valeurs de H, calculées à partir des pentes p et avec l'hypothèse que $\bar{D} = D$:

Tableau XXI

t°C	T°K	$\bar{D}H$ mole $cm^{-1}sec^{-1}$	$\bar{D} = D$ $cm^2 sec^{-1}$	H moles cm^{-3}
26	299	$0,995.10^{-18}$	$0,85.10^{-16}$	$1,17.10^{-2}$
30	303	$1,47 .10^{-18}$	$1,5 .10^{-16}$	$0,98.10^{-2}$
36	309	$3,96 .10^{-18}$	$6 .10^{-16}$	$0,66.10^{-2}$
40	313	$5,95 .10^{-18}$	$9,6 .10^{-16}$	$0,62.10^{-2}$

Il est intéressant de comparer les valeurs de la concentration H ainsi trouvées à celle calculée à partir des dimensions de la molécule d'hexafluorure d'uranium : ces dimensions sont, d'après J.T. Lemon [50] :

$$\begin{cases} \text{aire recouverte par une molécule } UF_6 \text{ covalent} = 27,00 \text{ Å}^2 \\ \text{épaisseur d'une monocouche de } UF_6 \text{ covalent} = 5,055 \text{ Å} \end{cases}$$

Nous avons : H calculé $= \frac{1 \text{ cm}^2}{27.10^{-16}} \times \frac{10^8}{5,055} \times \frac{1}{6,06.10^{23}}$ molécule-gramme/cm^3;

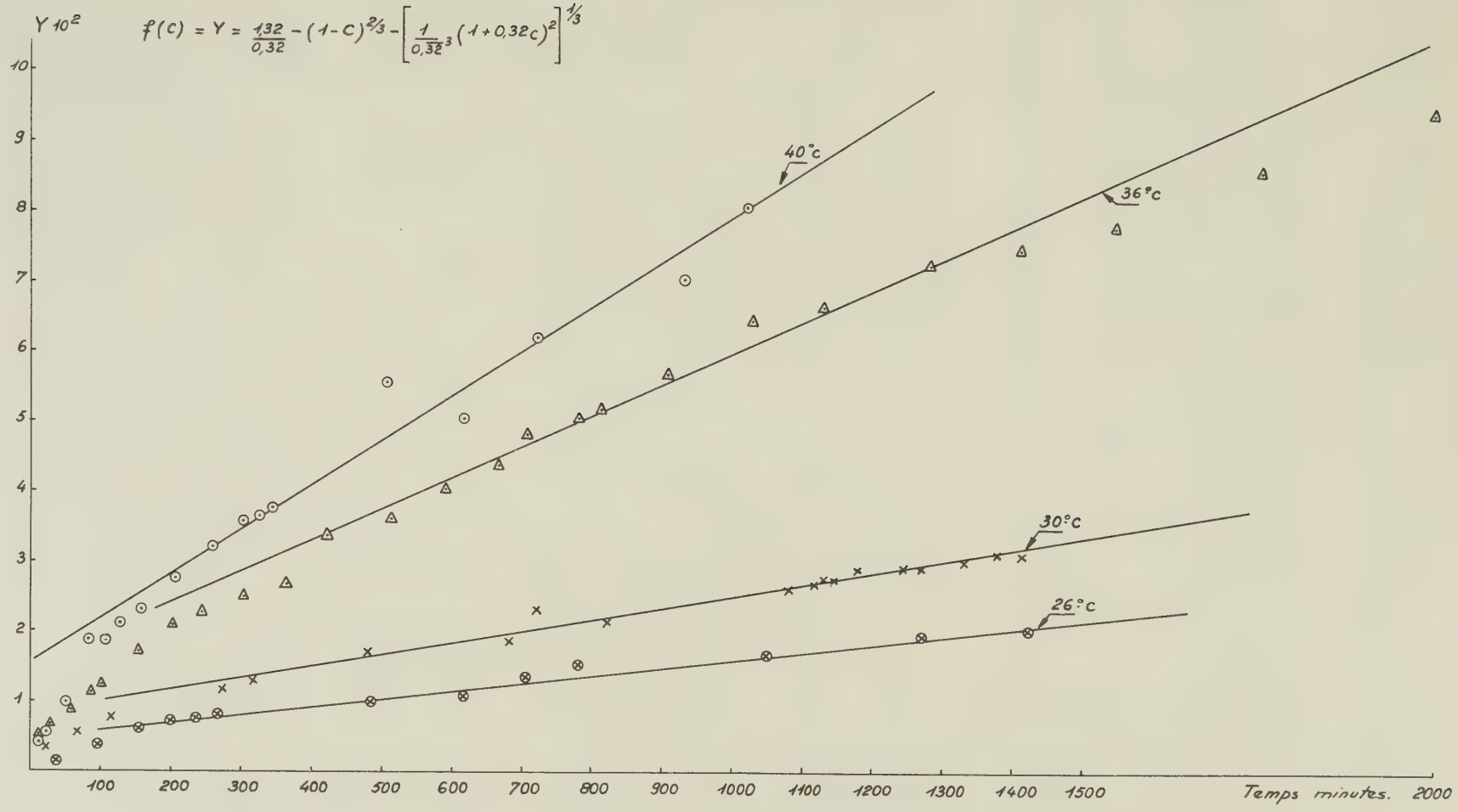

Y 10²
f(C) = Y = 1,32/0,32 - (1-C)^2/3 - [1/0,32³ (1+0,32C)²]^1/3
40°c
36°c
30°c
26°c
Temps minutes.
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
2000
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Figure 15

H calculé = $1,21.10^{-2}$ molécule-gramme/cm^3.

Ainsi, H calculé est du même ordre de grandeur que H expérimental. Tout se passe donc comme si le réactif gazeux (l'hexafluorure d'uranium) était sous forme condensée, à la surface des grains, en mono ou multicouches, pour des températures inférieures à 30°C.

VI-2.3 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION : $15\,UF_{4,4} + UF_6 \longrightarrow 16\,UF_{4,5}$ (42).

Cette réaction est entreprise à 50°C, avec comme produit solide de départ le fluorure U_5F_{22} formé par action d'hexafluorure sur le tétrafluorure à 36°C. La pression de gaz est maintenue constamment égale à 17,7 mm de mercure. Nous avons utilisé la pesée discontinue des récipients métalliques réactionnels comme méthode de mesure de l'évolution de la réaction étant donné la longue durée de l'expérience qui ne permet pas l'utilisation des balances de Mac Bain.

La figure 16 représente $\log_{10}(1 - C)$ en fonction de la racine carrée du temps, exprimé en jours. Nous voyons que la loi de réaction limitée par la diffusion, exprimée par l'équation $L(1 - C) = K\sqrt{t}$ (34), est encore vérifiée ici.

Nous avons, à 50°C, $K = 5,4.10^{-3}$ $(min)^{-1/2}$. Le coefficient de diffusion D calculé à l'aide de l'équation (29) est de $3,34.10^{-17}$ cm^2 sec^{-1}, la poudre de départ ayant une densité de 6,5 g/cm^3 et une surface spécifique de 1,5 m^2/g.

VI-2.4 - MECANISME DES REACTIONS DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM GAZEUX SUR LE TETRAFLUORURE ET LES FLUORURES INTERMEDIAIRES SOLIDES.

L'étude cinétique précédente nous a montré que les réactions (22) et (42) évoluent suivant deux phases bien distinctes : aux premiers instants, on assiste à la réaction du gaz sur la surface du solide S_1 de départ, donnant lieu à la formation de germes de solides S_2 final. Ces germes s'étendent rapidement pour constituer une couche compacte de S_2 englobant le solide S_1.

A ce moment, commence la seconde phase où c'est la diffusion des réactifs ioniques à travers cette couche de fluorure intermédiaire S_2 qui limite l'évolution de la réaction.

L'étude entreprise nous a fourni les valeurs des coefficients de diffusion D des réactifs ioniques à travers la couche de fluorure $UF_{4,4}$, à différentes températures, ainsi que l'énergie d'activation de diffusion. Nous avons pu aussi calculer le coefficient de diffusion D à travers la couche de fluorure $UF_{4,5}$ à 50°C. Néanmoins, le mécanisme réel de diffusion, ainsi que celui de la réaction elle-même, nous échappent encore à l'heure actuelle. Nous pensons qu'une fois adsorbée sur le solide résultant S_2 les molécules d'hexafluorure se dissocient en cations uranium et anions fluor. Le problème qui se pose alors est de savoir quelle est (ou quelles sont) l'entité diffusante (ou les entités diffusantes), et quel est le type de cette diffusion (diffusion lacunaire ou interstitielle).

Les réactions (22) et (42) sont complexes car elles mettent en jeu des ions divers : les ions uranium tétravalent dans le solide de départ, les ions uranium hexavalent et fluorure provenant de l'adsorption dissociative d'hexafluorure, ou existant dans la maille du fluorure intermédiaire. A notre avis, pour connaître quelle est (ou quelles sont) l'entité (ou les entités) diffusante possible, on pourrait essayer de comparer les coefficients de diffusion et l'énergie d'activation de diffusion précédemment déterminés avec ceux du fluor et de l'uranium dans les mêmes fluorures intermédiaires $UF_{4,4}$ et $UF_{4,5}$.

Les coefficients de diffusion de l'uranium peuvent être obtenus par étude cinétique de l'échange isotopique entre l'hexafluorure gazeux de teneur isotopique normale (0,7115 % en poids en U-235) et chacun de ces deux fluorures intermédiaires précédents, enrichis en ^{235}U, dans la zone de stabilité de chacun d'eux, de telle sorte que les réactions du type (12) n'aient pas lieu. Ceux du fluor sont plus difficiles à déterminer. Les expériences d'échange isotopique sont pratiquement impossibles à réaliser, car l'isotope le plus stable ^{18}F n'a qu'une période de 112 à 115 minutes seulement. Cependant, si le fluor gazeux réagissait sur le tétrafluorure pour donner un seul fluorure intermédiaire défini, dans une zone assez large de température, sans qu'il y ait formation et départ d'hexafluorure, et si d'une part la cinétique de réaction était contrôlée par le phénomène de diffusion vraie, et si d'autre part, l'ion diffusant était le fluor, nous pourrions alors employer la méthode déjà utilisée dans ce travail pour évaluer le coefficient de diffusion du fluor dans ces fluorures intermédiaires. Malheureusement notre travail préliminaire, exposé dans l'appendice III, réalisé avec une pression de 100 à 200 mm de fluor, montre que dès qu'il y a réaction de ce gaz sur le tétrafluorure, il y a formation simultanée de fluorure intermédiaire solide et d'hexafluorure gazeux.

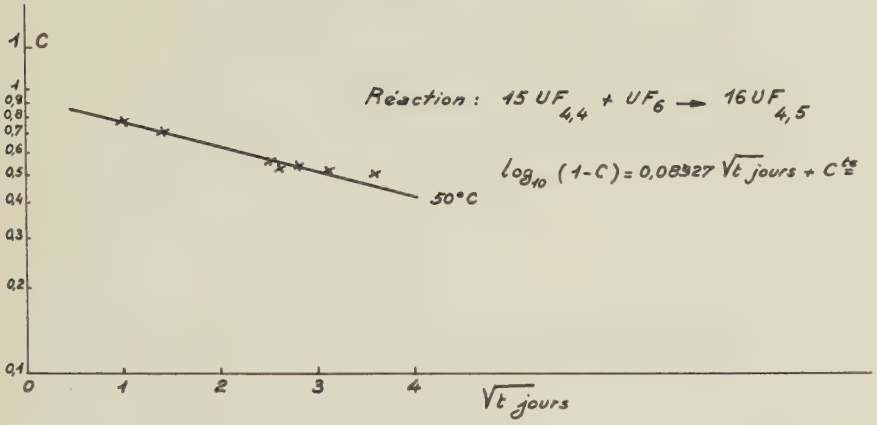


Figure 16

En l'absence de ces données expérimentales, nous ne pouvons pas déterminer de façon sûre, quel est le mécanisme de diffusion (diffusion lacunaire ou interstitielle) et quelle est l'entité diffusante (diffusion anionique ou cationique) en question ici. Cependant, notre étude nous a conduit à penser qu'il pourrait exister beaucoup d'analogies entre les propriétés des deux systèmes uranium-fluor et uranium-oxygène. En effet, d'une part, l'ion uranium se combine au fluor et à l'oxygène pour donner des composés non stoechiométriques, d'autre part, dans ces deux systèmes, l'anion possède un rayon ionique de même ordre de grandeur [51] et assez différent de celui des ions uranium à différentes valences [52] (cf. tableau XXII).

Tableau XXII

Rayons ioniques des ions fluor, oxygène, et uranium

Ion	Rayon ionique en Å
F^-	1,36
O^{2-}	1,40
U^{+3}	1,03
U^{+4}	0,93
U^{+5}	0,89
U^{+6}	0,83

L'analogie entre les deux systèmes étant admise, nous proposons le mécanisme suivant de diffusion, inspiré de celui proposé par J. Belle et collaborateurs [53] pour l'oxydation du bioxyde d'uranium UO_2 : une fois adsorbée sur la surface solide, l'hexafluorure se dissocierait en ions fluorure et en ions uranium. On aurait ensuite affaire à une diffusion dans la maille du solide. L'élément diffusant serait l'anion fluorure, qui se déplacerait d'un nœud du réseau jusqu'à un site interstitiel voisin, créant ainsi une lacune qui serait à son tour occupée par un anion interstitiel. Selon ces auteurs, d'après les seules considérations stériques, ce mécanisme de diffusion est préférentiel à la migration d'un ion interstitiel directement jusqu'à une autre position interstitielle. A notre avis, ce schéma serait un schéma simplifié; le schéma réel serait plus complexe : il faudrait peut-être tenir compte de la mobilité des ions uranium (si elle n'est pas trop faible devant celle des ions fluorure) et aussi du fait qu'à cause de leur structure électronique, ces ions uranium peuvent passer très facilement d'une valence à l'autre. En outre, il est à remarquer qu'à l'heure actuelle, on est amené à adopter une conception moins rigide des restrictions d'ordre géométrique: les possibilités de polarisation des atomes et des ions d'une part, celles de déformation du réseau cristallin d'autre part, permettent d'envisager l'introduction d'éléments que le simple calcul d'encombrement semblerait interdire.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à l'étude de l'existence, de la préparation et des propriétés physico-chimiques des fluorures intermédiaires d'uranium, ainsi qu'à l'étude de la cinétique de la réaction d'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide qui leur a donné naissance.

1/ Malgré les diverses difficultés techniques rencontrées, dues surtout à la nature corrosive du réactif gazeux mis en oeuvre, nous sommes arrivés à préparer tous les quatre fluorures intermédiaires d'uranium. Nous confirmons ainsi les résultats d'études antérieures, et nous apportons en même temps la preuve indirecte de la validité du diagramme d'équilibre établi par P. Agron et collaborateurs.

2/ Nous avons pu entreprendre l'étude de quelques propriétés physico-chimiques de ces composés ainsi obtenus, plus particulièrement leur susceptibilité magnétique et leur action sur divers solvants usuels.

3/ Dans la zone de fixation irréversible d'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide, de 20° à 90°C, étudiée auparavant par J.S. Broadley et P.B. Longton, nous avons constaté que cette réaction d'addition se fait par étapes, comme l'ont signalé ces deux auteurs. Cependant, elle conduit aux produits finaux qui ne sont ni le fluorure U_4F_{17} ni l'ennéafluorure U_2F_9. Par deux méthodes d'études indépendantes, l'une basée sur les analyses chimiques et l'autre déduite des gains de poids du solide exposé à l'hexafluorure, déterminés par pesées, nous avons confirmé ces résultats nouveaux, aboutissant aux conclusions suivantes :

a) De 20° à 45°C, sous une pression de 17,7 mm de mercure, l'hexafluorure gazeux réagit sur le tétrafluorure (2 m^2/g de surface spécifique) pour donner un solide de composition globale $UF_{4,39 \pm 0,04}$, soit approximativement $UF_{4,4}$ ou U_5F_{22}. Le diagramme de diffraction des rayons X de ce dernier est du genre de celui du fluorure U_4F_{17} d'Agron, c'est-à-dire presque identique à celui du tétrafluorure de départ, avec un léger déplacement des premières raies de diffraction aux petits angles.

b) De 45° à 90°C, le fluorure intermédiaire obtenu a pour composition globale $UF_{4,55 \pm 0,05}$, soit approximativement $UF_{4,5}$. Cependant son diagramme de Debye-Scherrer est encore du même type que celui de U_4F_{17} d'Agron, avec en outre une ou deux raies supplémentaires, qu'on pourrait attribuer à celles du diagramme du pentafluorure β. Le produit final obtenu n'est donc pas l'ennéafluorure d'uranium U_2F_9 de Livingston, comme l'ont signalé J.S. Broadley et P.B. Longton. D'autre part, ce même solide est obtenu, qu'on parte du tétrafluorure ou du fluorure $UF_{4,4}$ élaboré au préalable à 36°C.

Ainsi, dans cette zone de température inférieure à 90°C, on pourrait penser que la réaction de fixation d'hexafluorure conduirait à deux (ou plusieurs) solides qui, tout en ayant des compositions chimiques différentes, possèdent une même structure cristalline, donnant lieu à des diagrammes de poudre non différenciés. Autrement dit, nous pensons que le tétrafluorure d'uranium, tout comme le bioxyde, pourrait présenter de grands écarts à la stoechiométrie, sans changement de phases. Il pourrait fixer l'hexafluorure pour donner naissance aux produits de compositions voisines de celles de $UF_{4,25}$, $UF_{4,40}$ et même de $UF_{4,5}$, avec léger déplacement des quatre premières raies aux petits angles des diagrammes de poudre correspondants. D'une composition à une autre, les déplacements de ces raies ainsi que les densités des produits ne seraient pas les mêmes, mais la complexité des diagrammes de diffraction des rayons X et l'hygroscopicité de ces poudres ne nous permettraient pas d'apprécier quantitativement les variations.

4/ Notre étude cinétique a montré que les réactions (22) et (42) évoluent suivant deux phases

bien distinctes : aux premiers instants on assiste à la réaction du gaz sur la surface du solide de départ S_1, donnant lieu à la formation de germes de solide final S_2. Ces germes s'étendent rapidement pour constituer une couche compacte de S_2 englobant le solide S_1. A ce moment commence la seconde phase où c'est la diffusion des réactifs ioniques dans la maille de S_2 qui limite l'évolution de la réaction.

Nous avons trouvé que les coefficients de diffusion D_1 des réactifs ioniques dans la maille du fluorure $UF_{4,4}$ varient avec la température, selon :

$$D_1 = (1,15 \pm 0,51)\ 10^6 \exp. \left[- \frac{(30\,200 \pm 5\,700)\ \text{cal/mole}}{RT} \right] \text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}$$

A 50°C, le coefficient de diffusion D_2 des réactifs ioniques dans la maille du fluorure $UF_{4,5}$ est déterminée et est égal à $3,34.10^{-17}\ \text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}$.

La réaction suit bien la loi $L(1 - C) = K\sqrt{t}$ (34). De 20° à 45°C, la constante de vitesse K varie avec la température, selon :

$$K = -(1,88 \pm 0,22)\ 10^8 \exp \left[- \frac{(14\,100 \pm 1\,400)\ \text{cal/mole}}{RT} \right] \text{min}^{-1/2}$$

La réaction (42) suit aussi cette loi (34). A 50°C, la constante de vitesse K est égale à $5,4.10^{-3}\ \text{min}^{-1/2}$.

5/ Notre étude a fait ressortir beaucoup d'analogies entre les deux systèmes uranium-fluor et uranium-oxygène. Cela nous a suggéré un mécanisme possible de diffusion inspiré de celui déjà proposé pour l'oxydation du bioxyde d'uranium UO_2 : l'élément diffusant serait l'anion fluorure, qui se déplacerait d'un noeud du réseau jusqu'à un site interstitiel voisin, créant ainsi une lacune qui serait à son tour occupée par un anion interstitiel.

6/ Au cours de notre travail, nous avons eu, en outre, l'occasion de mettre au point différentes méthodes d'analyses chimiques, et d'effectuer diverses études annexes importantes telles que la préparation, la déshydratation et la mesure de la surface spécifique de UF_4, 5/2 H_2O [57], la déshydratation du tétrafluorure d'uranium par le trifluorure de chlore [58]. Enfin, l'expérience acquise dans la mise en oeuvre de gaz aussi toxiques que l'hexafluorure et de solides aussi instables que les fluorures intermédiaires d'uranium a seule permis de mener à bien ce travail.

APPENDICE I

ÉTUDE DES GAINS DE POIDS OBSERVÉS EN BALANCES DE MAC BAIN EXPOSÉES A L'HEXAFLUORURE D'URANIUM

I - OBJET DE L'ETUDE

Il est bien connu qu'au cours de son utilisation en atmosphère d'hexafluorure d'uranium, la balance de Mac Bain en verre se recouvre d'une mince couche de poudre blanchâtre, souvent désignée sous le nom de "voile blanc". Le dépôt de cette poudre sur le ressort et dans la nacelle est l'une des sources d'erreur dans la mesure du gain de poids de l'échantillon exposé à l'action d'hexafluorure. C'est ce dépôt qui nous a obligé de limiter l'utilisation en continu de la balance à quelques jours seulement, dans l'étude cinétique précédemment signalée. Nous avons donc entrepris une étude systématique d'exposition des balances de Mac Bain à l'hexafluorure d'uranium pour déterminer les conditions optima de leur utilisation. Nous cherchons en particulier à :

1/ Chiffrer les quantités d'uranium pouvant se déposer sur le ressort et dans la nacelle, au cours d'une expérience entreprise avec des balances scellées, donc entièrement étanches.

2/ Vérifier l'influence de la lumière sur la vitesse de dépôt du "voile blanc", car une hypothèse a été émise selon laquelle le processus de ce dépôt serait nettement ralenti dans une balance gardée dans l'obscurité.

II - RESULTATS

II-1 - GAINS DE POIDS EN FONCTION DU TEMPS.

La figure 17 représente les courbes de gains de poids en fonction du temps observées au cours de deux séries d'essais, sur différentes balances traitées au préalable de façon identique (lavées à l'alcool méthylique, dégazées à chaud sous vide, ensuite remplies d'hexafluorure gazeux, puis scellées).

II-2 - GAINS DE POIDS TOTAUX.

A la fin de l'essai, nous notons, à l'aide des mesures au cathétomètre :

- le gain de poids observé, en atmosphère d'hexafluorure : ΔP_{mg}.
- le gain de poids observé sous vide : $\Delta P_{1\,mg}$.
- le gain de poids observé sous air : $\Delta P_{2\,mg}$.

Le tableau XXIII suivant résume les gains de poids observés.

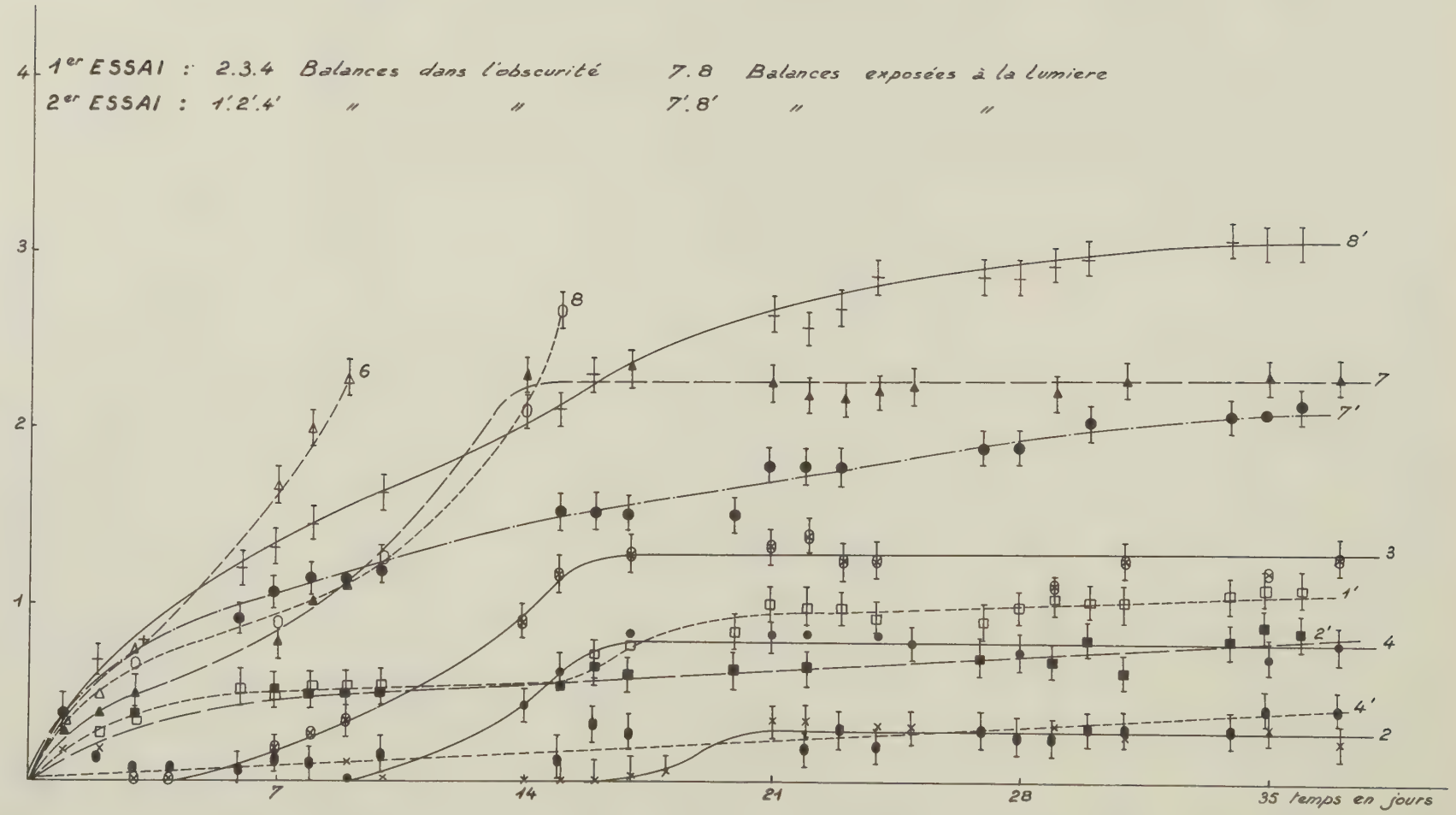


Figure 17 - Prise de poids observée sur balances de "Mac Bain" exposées à l'UF_6.

Tableau XXIII

Gains de poids totaux observés

	Numéro de l'essai	Numéro de balances	Durée de l'essai en jours	ΔP_{mg} (sous UF_6)	$(\Delta P_1)_{mg}$ (sous vide)	$(\Delta P_2)_{mg}$ (sous air)
Balances dans l'obscurité	1	2	37	0,24	0,24	0,32
		3	37	1,28	1,18	1,6
		4	37	0,78	0,50	1,43
	2	1'	48	1,29	1,08	1,28
		2'	50	0,97	0,71	
		4'	57	0,62	0,47	1,52
Balances à la lumière	1	6	8	2,54	2,28	2,5
		7	37	2,32	2,30	2,5
		8	14	2,68	3,1	3,4
	2	7'	58	2,68	2,63	
		8'	43	3,4	3,4	3,9

Nous remarquons qu'il y a souvent des écarts assez sensibles entre (ΔP_1) et (ΔP_2). En effet, lors de la remise à l'air de la balance, le dépôt de poudre blanchâtre initialement formé sur les parois du tube de verre se décolle et se dépose sur les ressorts et les nacelles, donnant lieu ainsi à une augmentation supplémentaire de poids.

II-3 - ANALYSES CHIMIQUES.

Une fois les balances remises à l'air, nous déterminons les quantités de produit déposé dans la nacelle, sur le ressort et sur le fil de verre reliant la nacelle au ressort, par deux méthodes : pesées à la balance Mettler, et analyse d'uranium par colorimétrie au sulfocyanure d'ammonium. Le tableau XXIV résume les résultats obtenus.

Tableau XXIV

Numéro de l'essai	Numéro des balances	Durée en jours	Nacelle		Ressort		Fil	fil et ressort
			Pesée (ΔP_3) mg	Analyse(1) ($\Delta P_3'$) mg	Pesée (ΔP_4) mg	Analyse(1) ($\Delta P_4'$) mg	analyse(1) ($\Delta P_5'$) mg	analyse(1) ($\Delta P_6'$) mg
1	2	37	0,53	0,375	0,61	0,527	0,200	
	3	37	1,17	0,935	1,16			1,490
	4	37	2,57	2,177	0,99	0,857	0,253	
	6	8		0,766				2,112
	7	37	2,28	1,835	1,84	1,655	0,682	
	8	14	2,82	2,28				2,10
2	1'	48	0,60	0,37	0,82	0,76	0,22	
	2'	50	0,51	0,358	0,75	0,671	0,10	
	4'	57	0,24	0,295	0,38	0,429	0,04	
	7'	58	2,19	1,675	0,59	0,507	0,03	
	8'	43	2,72	2,48	2,07	1,87	0,13	

(1) La quantité d'uranium déterminée par colorimétrie est ensuite convertie en fluorure d'uranyle UO_2F_2, car nous supposons que la poudre blanchâtre est ce sel d'uranium.

Remarques:

1/ Nous trouvons qu'en général les résultats par pesées sont supérieurs à ceux déterminés par analyses chimiques. Ces derniers sont basés sur l'hypothèse selon laquelle la poudre blanchâtre en question est le fluorure d'uranyle anhydre.

Or, à l'air, ce sel s'hydrate, surtout s'il est formé à basses températures. En outre, au contact de l'eau, la poudre blanchâtre ne se dissout pas totalement mais donne un précipité vert de tétrafluorure d'uranium, identifié par diagramme de diffraction des rayons X. Le dépôt de "voile blanc" se compose donc de UO_2F_2, xH_2O et d'un ou de plusieurs autres sels d'uranium non connus à l'heure actuelle.

2/ En admettant que ΔP_2 représentait le poids du fluorure d'uranyle anhydre déposé sur la nacelle, le ressort et le fil, nous devrions avoir :

$$\Delta P_2 = \Delta P'_3 + \frac{\Delta P'_4}{2} + \Delta P'_5$$

(un calcul simple montre que le poids $\Delta P'_4$ réparti uniformément sur le ressort donne un allongement égal à celui dû à un poids $\frac{\Delta P'_4}{2}$ suspendu au bout du ressort). Cette relation est approximativement vérifiée pour les balances étudiées, sauf pour les balances 2 et 4 où $\Delta P_2 < \Delta P'_3 + \frac{\Delta P'_4}{2} + \Delta P'_5$. Cette inégalité serait due à ce que, pendant le démontage, une partie de fluorure d'uranyle, initialement déposé sur les parois de la balance, pourrait tomber ensuite dans la nacelle, et donnerait une valeur $\Delta P'_3$ par excès.

II-4 - CONCLUSIONS.

Cette présente étude nous a permis de déterminer les gains de poids des balances de Mac Bain en verre exposées à l'hexafluorure d'uranium. Dans les balances scellées, bien dégazées et conservées dans l'obscurité, ils sont négligeables pendant les dix premiers jours, et atteignent une faible valeur de 0,2 à 1,6 mg seulement, après 1 à 2 mois d'utilisation. Ces balances constituent donc des appareils intéressants pour l'étude cinétique des réactions de fixation d'hexafluorure sur différents solides, même si ces dernières sont assez lentes. Le dépôt de poudre blanchâtre, habituellement observé sur les ressorts et les parois des balances et généralement considéré comme du fluorure d'uranyle, n'est pas constitué uniquement de ce composé : la présence du tétrafluorure d'uranium solide formé au cours de l'hydrolyse du dépôt blanc suggère qu'une étude plus approfondie sur ce produit serait à entreprendre.

APPENDICE II

TENEUR EN EAU DU TÉTRAFLUORURE D'URANIUM UTILISÉ DANS CETTE ÉTUDE

I - OBJET

La moindre trace d'eau dans le tétrafluorure décompose l'hexafluorure en fluorure d'uranyle ou en complexe UO_2F_2, xHF, yH_2O, et donne un gain de poids important qui peut fausser l'étude cinétique. Nous sommes ainsi conduits à chercher les méthodes de déshydratation du tétrafluorure de départ sans introduire pour cela d'impuretés tel que le bioxyde d'uranium provenant de la réaction :

$$UF_4 + 2H_2O \rightleftarrows UO_2 + 4HF\uparrow \qquad (43)$$

Deux méthodes sont utilisées dans notre laboratoire.

II - 1ère METHODE : CHAUFFAGE DU TETRAFLUORURE A 350°C, SOUS UN COURANT D'AZOTE SEC :

L'appareillage se compose essentiellement de :

- un tube A contenant de la tournure de cuivre, chauffée à 660°C, à l'aide d'un four électrique,
- un tube B contenant du perchlorate de magnésium,
- un tube C en nickel contenant la barquette remplie de tétrafluorure dont on veut doser la teneur en eau,
- un flacon D d'acide sulfurique.

Ainsi, l'azote, avant d'arriver en contact avec le tétrafluorure, est débarrassé des traces d'oxygène par passage sur de la tournure de cuivre, chauffée à 660°C (tube A) et des traces d'eau par passage sur du perchlorate de magnésium. Une fois l'appareil purgé par passage d'azote pendant un quart d'heure, nous chauffons graduellement le tétrafluorure à 350°C, à 450°C et à 550°C pendant 1 à 2 heures. Nous pesons le tétrafluorure avant et après l'essai. L'écart entre les pesées est dû au départ de l'eau qui était dans le tétrafluorure, et aussi à l'entraînement de la poudre elle-même par le courant d'azote. La teneur en eau cherchée est donc au maximum égale à cet écart. Les résultats sont indiqués dans le tableau XXV suivant :

Tableau XXV

Essai	Poids de UF_4 en grammes	Température de l'essai en °C	Temps de chauffage en heures	Poids d'oxyde UO_2 après déshydratation(1)	Perte de poids en %
1	4,9998	350	1	non déterminé	0,64
2	1,0005	350	2	4,1 mg	0,65
3	4,9999	450	2	3,6 mg	0,63
4	5,0002	550	2	5,2 mg	0,67
5	5,0007	550	2	non déterminé	0,67
6	5,0001	550	2	4,3 mg	0,62

(1) déterminé par la méthode à l'oxalate d'ammonium (cf. I-1.2.4).

La perte de poids relative du tétrafluorure est sensiblement constante, quelles que soient les variations des conditions expérimentales (poids de 1 à 5 g, temps de chauffage de 1 à 2 heures, températures de chauffage de 350° à 550°C). Etant donné la température élevée atteinte, il y a lieu de penser que toute l'eau initialement dans le tétrafluorure est chassée par ce chauffage, et que la teneur en eau de ce solide est au maximum de (0,65 ± 0,02) % en poids.

2ème METHODE : CHAUFFAGE DU TETRAFLUORURE A 350°C, SOUS ATMOSPHERE D'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

La présence d'acide fluorhydrique est destinée à empêcher la transformation du tétrafluorure en bioxyde d'uranium, selon (43). Le solide est mis dans un creuset de platine chauffé à 350°C pendant 20 heures. Puis le gaz est condensé dans son réservoir tandis que le récipient contenant le tétrafluorure est maintenu à 60°C, et est soumis à un pompage poussé pendant 3 heures. Les pertes de poids, représentant les teneurs en eau cherchées, sont indiquées dans le tableau XXVI suivant :

Tableau XXVI

Essai	Poids de UF_4 en grammes	Perte de poids en %
1	5,9560	0,23
2	6,2180	0,22
3	9,2962	0,25

Nous n'avons pas observé la formation d'oxyde UO_2 sur la surface du solide déshydraté.

III - CONCLUSIONS

La teneur en eau du tétrafluorure d'uranium de départ, avant toute déshydratation, est inférieure à (0,65 ± 0,02) % en poids. Elle est probablement de l'ordre de (0,24 ± 0,01) %. Un chauffage soit sous vide, soit sous courant d'azote ou sous atmosphère d'acide fluorhydrique à 350°C, suffit pour déshydrater totalement le tétrafluorure utilisé.

APPENDICE III

ACTION DU FLUOR SUR LE TÉTRAFLUORURE D'URANIUM

I - OBJET DE L'ETUDE

Nous avons déjà indiqué précédemment (cf. VI-2.4) que l'étude cinétique de la réaction du fluor gazeux sur le tétrafluorure solide pourrait fournir le coefficient de diffusion d'ion fluorure dans le composé intermédiaire solide si :

a) la réaction donnait naissance à un fluorure intermédiaire défini, dans une zone de température, sans qu'il y ait formation d'hexafluorure gazeux,

b) la réaction, après quelques instants de début, était limitée par le processus de diffusion de réactifs ioniques jusqu'à l'interface réactionnelle, à travers la couche de fluorure intermédiaire solide nouvellement formé,

c) dans cette réaction, l'ion fluorure était le seul élément diffusant.

Cette partie de l'étude est destinée à vérifier si la condition -a- est remplie.

II - EXPERIENCE TYPE

880,55 mg de tétrafluorure d'uranium, de surface spécifique égale à 2 m^2/g, déshydraté au préalable, sont mis dans un creuset de platine, placé au fond d'un tube de verre fermé par une vanne métallique. Une fois le vide établi, nous introduisons dans le tube du fluor gazeux sous une pression d'environ 200 mm de mercure. Nous chauffons ensuite le tube de 5° en 5°C, à partir de la température ambiante. Au-dessous de 125°C aucun changement dans la couleur de la poudre de tétrafluorure n'est observé et aucune trace d'hexafluorure n'est détectée par spectre infra-rouge. Par contre, il y a formation du tétrafluorure de silicium, due probablement à l'action du fluor sur le verre. A partir de 125°C, la poudre brunit très rapidement : la réaction se produit et donne lieu, comme prévu, à la formation d'un (ou de plusieurs) fluorure intermédiaire.

Nous laissons poursuivre la réaction pendant 211 heures à cette température. Puis, nous condensons les gaz à l'aide de l'azote liquide, et la fraction incondensable (contenant du fluor gazeux) est ensuite barbotée dans une solution de chlorure de calcium. Dans la fraction condensable, nous avons, entre autres, du tétrafluorure de silicium et de l'hexafluorure d'uranium. Ce dernier est séparé du premier par condensation à l'aide du carboglace. Il est ensuite hydrolysé dans une solution aqueuse de soude dont la teneur en uranium est déterminée par dosage colorimétrique au sulfocyanure d'ammonium. Le solide restant est pesé sous atmosphère d'azote. Le tube de verre est attaqué par l'hexafluorure, ce qui nous conduit à déterminer aussi la teneur en uranium dans l'eau de nettoyage de ce tube.

III - RESULTATS

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXVII suivant :

Tableau XXVII

	Quantité en mg	Quantité en mg
a) UF_4 de départ		880,55
b) UF_6 condensé au carboglace	11,661	
c) UF_6 décomposé en UO_2F_2	48,0	
d) UF_4 transformé en UF_6 (calculé d'après b + c)		53,3
e) UF_4 restant pour donner le fluorure intermédiaire UF_x (a - d)		827,25
f) UF_x obtenu (par pesée)		844,324

La quantité de fluor fixé sur 827,25 mg de tétrafluorure est ainsi égale à 844,32 - 827,25 = 17,074 mg. Le fluorure intermédiaire d'uranium formé a donc pour formule UF_{4+x} tel que $x = \frac{17,074 \times 314}{827,25 \times 19} = 0,341$, soit $UF_{4,341}$.

La teneur en U^{IV} calculée à partir de cette formule chimique sera :

$$\frac{238 \times 4,86 \times 100}{5,86\ (238 + 4,341 \times 19)} = 61,2\ \%$$

Cette teneur est aussi obtenue par analyses chimiques :

a) La volumétrie directe donne une teneur en uranium tétravalent de % U^{IV} = 62,6 %.

b) La polarographie en milieu SO_4H_2 - PO_4H_3 donne :

Teneur en uranium hexavalent = 11 %

Teneur en uranium total (après oxydation de la solution à polarographier au permanganate de potassium) = 73,4 %

Teneur en uranium tétravalent (déduite par différence) = 62,4 %.

En résumé, nous voyons donc que la teneur en uranium tétravalent du fluorure intermédiaire formé est de 61,2 % (par calcul) et de 62,6 % (par analyses directes). Elle n'est pas éloignée de (59,5 ± 1,5) % teneur en uranium tétravalent du fluorure de formule approximative U_5F_{22} formé par réaction d'hexafluorure gazeux sur le tétrafluorure solide entre 25 et 45°C. Le diagramme de diffraction des rayons X confirme ce résultat : le diagramme obtenu est du type U_4F_{17}, comme l'est celui de U_5F_{22}.

III - CONCLUSIONS

Cette étude, réalisée sous une pression faible de fluor (de 100 à 200 mm de mercure) et avec le tétrafluorure d'uranium de 2 m^2/g de surface spécifique, nous a montré que :

1/ aucune réaction n'est détectée au-dessous de 125°C.

2/ à cette température le fluor réagit sur le tétrafluorure pour donner non pas du pentafluorure, mais un fluorure intermédiaire solide, probablement identique à celui provenant de l'action entre 25°C et 45°C de l'hexafluorure d'uranium gazeux sur le même tétrafluorure. Il se forme aussi de l'hexafluorure gazeux, mais en faible quantité : rapport $\frac{\text{nombre de moles } UF_4 \text{ transformées en } UF_6}{\text{nombre de moles } UF_4 \text{ transformées en } U_5F_{22}} = 6,45\ \%$, à 125°C, au bout de 211 heures.

La condition a) précédente n'est donc pas remplie.

°

° °

Un nombre considérable de travaux ont été effectués sur la réaction du fluor sur le tétrafluorure d'uranium, et ont été gardés secrets [54], [55], [56]. Quelques uns des résultats obtenus sont cités dans la publication de V.Y. Labaton [45], à savoir :

1/ Aucune réaction n'est détectée aux températures inférieures à 125°C.

2/ La vitesse de réaction est maximum à 450°C.

3/ Le solide résiduel a pour formule approximative $UF_{4,9}$ à 80°C (pas d'hexafluorure formé) et $UF_{4,2}$ à 500°C.

Cependant, selon V.Y. Labaton [45], aucune réaction n'est détectée à la balance de Mac Bain, au-dessous de 220°C, mais la vitesse est mesurable dès 230°C. Tout en remarquant que les résultats obtenus peuvent dépendre et de la nature du tétrafluorure de départ et de la pression de fluor, nous constatons néanmoins que notre étude confirme plutôt le résultat 1) précédemment signalé, mais est en désaccord avec 3).

°

° °

L'hexafluorure formé provient, soit directement de la réaction :

$$UF_4 + F_2 \longrightarrow UF_6 \qquad (44)$$

soit de :

$$5\,UF_4 + F_2 \longrightarrow U_5F_{22} \qquad (45)$$

suivie de :

$$U_5F_{22} + 4\,F_2 \longrightarrow 5\,UF_6 \qquad (46)$$

Etant donné que, sous 100 à 200 mm de fluor, et à 125°C, la presque totalité de fluorure reste solide, nous en déduisons que dans ces conditions expérimentales, la vitesse de (45) est supérieure à celle de (46). Pour décider si l'hexafluorure se formait directement à partir du tétrafluorure ou, au contraire, par étapes, en passant par le fluorure intermédiaire U_5F_{22}, il serait nécessaire d'étudier les cinétiques de ces trois réactions (44), (45), (46) en mesurant simultanément la quantité d'hexafluorure formé et celle du fluor consommé.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. HERMANN - Dissertation, Université de Gottingen, 1861, S.32 (Gmelin 55, 1936, p.120).

[2] O. RUFF et A. HEINZELMANN - Z. Anorg. Chem. 72, 63-84.

[3] P. AGRON, A. GRENALL, R. KUNIN, S. WELLER - Rapport du Commissariat de l'Energie Atomique américain n°MDDC - 1588.
P. AGRON - Rapport du C.E.A. Américain n° AECD - 1878.

[4] A.V. GROSSE - Rapports du C.E.A. Américain n°MDDC - 1041 et MDDC - 1644.

[5] J. PARKS - Rapport du C.E.A. Américain n°BR - 480, 8 Août 1944.

[6] A.D.TEVEBAUG, H., K.WALSH, I. B. JOHNS - Rapport du C.E.A. Américain n° CC - 1245, 8 Janvier 1945.

[7] J.S. BROADLEY et P.B. LONGTON - Rapport du C.E.A. Anglais, R.D.B. note technique 60 Sub. réf. DDC/P.68 Culcheth Laboratories.

[8] ZACHARIASEN - Acta Cryst. 2, 1949, 391.

[9] V.Y. LABATON - Rapport du C.E.A. Anglais n°IGR - R/CA 193, 3 Octobre 1956.

[10] C.J. RODDEN - Analytical Chemistry of the Manhattant Project, Mc Graw-Hill Book Co, Inc. 1950.

[11] NGUYEN-NGHI, J. AUBERT et Mme MAKRAM - Note de travail n°486/E.S.U. Département de Physico-Chimie - C.E.N. Saclay.

[12] C. DUVAL - Traité de Micro-Analyse Minérale, tome II.

[13] NGUYEN-NGHI - Note de travail n°495/E.S.U. Département de Physico-Chimie - C.E.N.-Saclay.

[14] N.H. FURMAN et I.C. SCHOONOVER - J. Amer.Chem. Soc. 54, 1932, p.1344 et 53, 1931, p.2561.

[15] Anonyme - Note C.E.A. Français n°13/TEN/DREM.

[16] KATZ et RABINOWITCH - The Chemistry of uranium - National Nuclear Energy - series, VIII-5, 1ère édition, Mc Graw-Hill Book Co Inc. 1951.

[17] NGUYEN-NGHI - Rapport technique n°247/E.S.U., Département de Physico-Chimie - C.E.N. Saclay, Juin 1956.

[18] R. CAILLAT - Traité de Chimie minérale de P. PASCAL. Tome XV, 2ème fascicule, p.52, Masson et Co, 1961.

[19] ZACHARIASEN - Acta Cryst. 2, 1949, p.298.
" " 2, 1949, p.297.

[20] ZACHARIASEN - Acta Cryst. 2, 1949, p.296.

[21] Y. JEANNIN et J. BENARD - C.R. Acad. Sc. 246, 4, 1958, p.614 - 617.
C.R. Acad. Sc. 248, 20, 1959, p.2875-2877.

[22] X. - Ray diffraction by polycristalline materials.
Edit. techniques : H.S. PEISER, H.P. ROOKSBY, A.J.C. WILSON. The Institute of Physics, London 1955.

[23] EHRLICH - Z. Elektrochem. 45, 1939, p. 362.

[24] HARALDSEN - Z. Anorg. Chem. 234, 1937, p. 372.

[25] HAGG et SUCKSDORFF - Z. Phys. Chem. 22 B, 1933, p. 444.

[26] Ch. EYRAUD - C.R. Acad. Sc, 238, 1954, p. 897.

[27] Ch. EYRAUD, R. GOTON et M. PRETTRE - Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 1955, p. 4
C.R. Acad. Sc. 240, 1955, p. 1082.

[28] JETTE et FOOTE - J. Chem. Phys. 1, 1933, p. 29.

[29] D.C. REYNOLDS et A.E. MIDDLETON - Rapport de Battelle Memorial - Institut n°259.

[30] DAWSON - J. Chem. Soc. 1950, p. 2177
J. Chem. Soc. 1950, p. 2181
J. Chem. Soc. 1951, p. 429
J. Chem. Soc. 1951, p. 2889
J. Chem. Soc. 1952, p. 1185.

[31] ELLIOTT - Phys. Rev. 76, 1949, p. 431.

[32] Ch. EYRAUD et Y. EYRAUD - Catalogue Soc. Fr. Phys. 50ème exposition 1953, p. 163-168.

[33] J. BENARD - Les facteurs de la Cinétique des réactions dans l'état solide. Mécanique ondulatoire et cinétique chimique. Editions de la Revue d'optique théorique et instrumentale. Paris 1955.

[34] W. JOST - Diffusion in solids, liquids, gases, Academic Press Inc. Publishers New York 1952.

[35] M. PRETTRE - J. Chim. Phys. 47, 1950, p. 99.

[36] V.Y. LABATON et K.D.B. JOHNSON - J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 1959, p. 78.

[37] K.L. MAMPEL - Z. Phys. Chem. A 187, 1940, p. 43 et 235.

[38] R. GOTON - Thèse - Faculté des Sciences Lyon 1955.

[39] H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER - Conduction of heat in Solids, Oxford University Press Cambridge 1947, p. 200.

[40] G. VALENSI - C.R. Acad. Sc. 202, 1936, p. 309.

[41] G. VALENSI - J. Chim. Phys. 10, Octobre 1956, p. 835.

[42] R.E. DE MARCO, C. DEUWANE, BONFER et R.C. ABBOTT - Rapport C.E.A. Américain n°N.L. CO. 675.

[43] K.D.B. JOHNSON et R.E. WORTHINGTON - Rapport du C.E.A. Anglais n°RDB/Note technique 120, 1954 (Secret).
K.D.B. JOHNSON et J.E. MANN - Rapport du C.E.A. Anglais n°RDB/note technique 25, 1954 (Secret).
L.H. BROOKS et HURST - Rapport du C.E.A. Anglais n°RDB/Mem. technique 46, 1955 (Secret).

[44] R.E. WORTHINGTON - Rapport du C.E.A. Anglais n°RDB/Note technique 126 - 1954 (Secret).

[45] V.Y. LABATON - Rapport du C.E.A. Anglais n°RDB. 8120.

[46] S. ARONSON, R.B. ROOF Jr, J. BELLE - J. Chem. Phys. 27, n°1, Juillet 1957.

[47] K.B. ALBERMANN et J.S. ANDERSON - J. Chem. Soc. 1949, p. 5303.

[48] P. PERIO - Thèse Faculté des Sciences, Paris 1955.

[49] N.B. PILLING et R.E. BEDWORTH - J. Inst. Metals, 29, 1923, p. 529.

[50] J.T. LEMON - Rapport C.E.A. Américain n°BDDA 203.

[51] L. PAULING - Nature of Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca 1945, p. 346.

[52] Ch. KITTEL - Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, Paris 1958, p. 80.

[53] J. BELLE, A.B. AUSKERN, W.A. BOSTROM et F.S. SUKO - Diffusion Kinetics in Uranium dioxide - 4ème symposium international sur la réactivité des Solides, Amsterdam 30 Mai - 4 Juin 1960.

[54] Rapport secret R/GC/3893 du C.E.A. Anglais.

[55] Rapport secret R - 2003 du C.E.A. Anglais.

[56] Rapport secret R - 2091 du C.E.A. Anglais.

[57] NGUYEN-NGHI - Note de travail n°372/E.S.U. - Département de Physico-Chimie, C.E.N. Saclay.

[58] NGUYEN-NGHI - Rapport technique n° 363/ E.S.U. Département de Physico-Chimie, C.E.N. - Saclay.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 15

1ère Partie

PREPARATION ET PROPRIETES DES FLUORURES INTERMEDIAIRES D'URANIUM

CHAPITRE I -

Techniques analytiques utilisées.
Produits de départ - Appareillage pour la préparation des fluorures intermédiaires d'uranium 21

CHAPITRE II -

Préparation des fluorures intermédiaires d'uranium aux températures supérieures à 90 °C 29

CHAPITRE III -

Formation de fluorures intermédiaires d'uranium aux températures inférieures à 90 °C 37

CHAPITRE IV -

Quelques propriétés physico-chimiques des fluorures intermédiaires d'uranium 49

2ème Partie

ETUDE DE LA CINETIQUE ET DU MECANISME DE LA REACTION DE FORMATION DES FLUORURES INTERMEDIAIRES A PARTIR DU TETRA ET DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM

CHAPITRE V -

Généralités sur les réactions du type $S_{1\ solide} + G_{gaz} \longrightarrow S_{2\ solide}$ 57

CHAPITRE VI -

Résultats expérimentaux 63

CONCLUSION 79

APPENDICE I

Etude des gains de poids observés en balances de Mac Bain exposées à l'hexafluorure d'uranium 81

APPENDICE II

Teneur en eau du tétrafluorure d'uranium utilisé dans cette étude 85

APPENDICE III

Action du fluor sur le tétrafluorure d'uranium 87

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDES DE LA TEXTURE DES CORPS MICROPOREUX

Vu :
Les Membres du Jury,
MM. PRETTRE
Ch. EYRAUD
TEICHNER
FREJACQUES

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 18 Mai 1961
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 199 – 1961